

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC**  
**PROGRAMA DA PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS**

**KARINE ANDREA KÄFER**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI (ÉTER-  
ÉTER-CETONA) SULFONADO/NÍQUEL FÓSFORO COM CONDUÇÃO  
PROTÔNICA E ELÉTRICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra.

**- FLORIANÓPOLIS, 2010 -**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI (ÉTER-  
ÉTER-CETONA) SULFONADO/NÍQUEL FÓSFORO COM CONDUÇÃO  
PROTÔNICA E ELÉTRICA**

**KARINE ANDREA KÄFER**

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Prof. Guilherme M. O. Barra, Dr. Eng.**  
**Orientador**

---

**Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr. Sc.**  
**Coordenador PGMAT**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Valderes Drago, Dr. Sc.**  
**Membro Interno – CFM.**

---

**Prof. Amir A. M. Oliveira Jr, Ph.D.**  
**Membro Interno – EMC.**

---

**Prof. Carlos Renato Rambo, Dr.**  
**Membro Interno –EQA.**

**-FLORIANÓPOLIS, 2010-**

*“Quem alcança o seu ideal, vai além dele.”*

*Friedrich Nietzsche.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a minha família, Gilson, Fátima e Patrícia Käfer, por estarem sempre ao meu lado, em todos os momentos da minha vida.

Ao meu amor, Fernando Azevedo Pinheiro, pelo companheirismo durante todo o decorrer desta etapa.

Ao meu orientador, e grande amigo, Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, pelos ensinamentos, dedicação, apoio, incentivo e grande contribuição na minha formação pessoal e profissional.

Ao Prof. Valderes Drago e Cristian Bernardi, pelos ensinamentos, discussões e pela valiosa colaboração durante este estudo.

Ao Gabriel Giannini de Cunto e Maurício Alves Del Prato, pela amizade e participação neste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros e Compósitos: Daliana, André, Bruna, Eduardo, Michele, Targa, Luís Gustavo, Diogo, Cláudia, Silvia, Thiago e Anderson Bendo.

Aos amigos do LabCet: Ana Paula, Renan e Pablo.

Aos amigos e professores do Cimject, em especial a Rodrigo Acácio Paggi.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de ingressar no curso. Ao CNPq pelo indispensável apoio financeiro.

Meus Agradecimentos.

## RESUMO

O estudo e desenvolvimento de compósitos metal-polímero representa uma alternativa para a obtenção de materiais com propriedades físicas e químicas específicas. Estas propriedades podem ser vantajosas em várias aplicações, como membranas de permeação seletiva e reforma de hidrogênio, membranas catalíticas, sensores moleculares e biosensores. Para a viabilização do uso dessas tecnologias algumas características específicas têm sido bastante estudadas, como o material constituinte da membrana de condução protônica, assim como o aditivo condutor. Neste trabalho foram obtidas e avaliadas as propriedades físico-químicas de membranas poliméricas SPEEK/Ni.P com característica de condução mista. Para tanto, este estudo foi dividido em três etapas: i) modificação química de duas amostras de poli(éter éter cetona) [PEEK] comerciais, com diferentes massas molares; ii) caracterização das membranas e avaliação da influência da massa molar nas propriedades físico-químicas e iii) preparação e caracterização das membranas de SPEEK/Ni.P de condução mista. Os resultados apresentados neste trabalho indicam que o tempo de reação é um parâmetro importante na determinação das propriedades finais da membrana. Observou-se também que a variação de massa molar altera significativamente as propriedades dinâmico-mecânicas, condutividade protônica e absorção de água das amostras sulfonadas. O compósito desenvolvido neste trabalho apresentou excelentes resultados de condutividade protônica ( $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ) e elétrica ( $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ), indicando que este sistema é promissor para desenvolvimentos futuros envolvendo condução mista.

## ABSTRACT

The study and development of metal-polymer composites represents an interesting alternative to obtain materials with specific physical and chemical properties. These materials are finding several technological applications including hydrogen reformer technology, selective-permeation membrane, catalytic membranes, molecular sensors and biosensors. For the viability of using these technologies some features have been extensively studied, like the protonic conducting membrane and the conductor additive. The aim of this study was to obtain and evaluate the physical-chemical properties of mixed conductive SPEEK/Ni.P polymeric membranes. Therefore, this study was divided in three steps: i) chemical modification of two commercial Poly (ether ether ketone) samples, with different molar weight; ii) membranes characterization and evaluation of molar weight influence in physical-chemical properties, iii) Preparation and characterization of mixed conductive SPEEK/Ni.P polymeric membranes. The results presented in this work show that the reaction time is an important issue for the final membranes properties. It was also observed that the molar weight affect the results of dynamic mechanical analysis, protonic conductivity and water uptake. The composite developed in this work presented excellent results for protonic ( $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>) and electric ( $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>) conductivity, indicating that this system is promising for future developments involving mixed conductivity.

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>3</b>
<b>2.3</b>	<b>Objetivo Específico .....</b>	<b>3</b>
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>3.2</b>	<b>Membranas Poliméricas .....</b>	<b>4</b>
<b>3.3</b>	<b>Membranas de Condução Protônica (SPEEK).....</b>	<b>7</b>
<i>3.3.1</i>	<i>Mecanismo de Condução Prótons em Membranas Poliméricas.....</i>	<i>10</i>
<b>3.4</b>	<b>Membranas de Condução Mista.....</b>	<b>11</b>
<b>3.5</b>	<b>Esferas ocas sub-micrométricas de Ni.P .....</b>	<b>14</b>
<i>3.5.1</i>	<i>Condutividade Elétrica de Partículas Metálicas em Matrizes Poliméricas ....</i>	<i>16</i>
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais: .....</b>	<b>18</b>
<b>4.2</b>	<b>Sulfonação do PEEK.....</b>	<b>18</b>
<b>4.3</b>	<b>Síntese das Partículas Sub-micrométricas de Ni.P .....</b>	<b>18</b>
<b>4.4</b>	<b>Obtenção das Membranas .....</b>	<b>19</b>
<i>4.4.1</i>	<i>Membranas de SPEEK.....</i>	<i>19</i>
<i>4.4.2</i>	<i>Membranas de SPEEK-Ni.P.....</i>	<i>19</i>
<b>4.5</b>	<b>Caracterizações .....</b>	<b>20</b>
<i>4.5.1</i>	<i>Capacidade de Troca Iônica (IEC) .....</i>	<i>20</i>
<i>4.5.2</i>	<i>Absorção de Água.....</i>	<i>20</i>
<i>4.5.3</i>	<i>Condutividade Elétrica .....</i>	<i>20</i>
<i>4.5.4</i>	<i>Condutividade Protônica .....</i>	<i>21</i>
<i>4.5.5</i>	<i>Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR .....</i>	<i>22</i>

4.5.6	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	22
4.5.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	22
4.5.8	<i>Determinação da Massa Molar (<math>M_w</math>)</i> .....	23
4.5.9	<i>Análise Dinâmico-mecânica (DMA)</i> .....	24
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>25</b>
<b>5.1</b>	<b>Estudo da influência da massa molar nas propriedades físico-químicas das membranas de SPEEK</b> .....	<b>25</b>
5.1.1	<i>Massa Molar (<math>M_w</math>) e 2 Coeficiente Virial</i> .....	25
5.1.2	<i>Capacidade de Troca Iônica (IEC)</i> .....	28
5.1.3	<i>Condutividade Protônica</i> .....	29
5.1.4	<i>Absorção de Água</i> .....	31
5.1.5	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR):</i> .....	33
5.1.6	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	35
5.1.7	<i>Propriedades Dinâmico-Mecânicas</i> .....	36
<b>5.2</b>	<b>Estudo das propriedades físico-químicas de compósitos poliméricos de SPEEK-Ni.P</b> .....	<b>39</b>
5.2.1	<i>Capacidade de Troca Iônica</i> .....	39
5.2.2	<i>Condutividade Protônica</i> .....	41
5.2.3	<i>Absorção de água</i> .....	42
5.2.4	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	44
5.2.5	<i>Condutividade Elétrica e Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	46
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>54</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>55</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>56</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de uma célula a combustível do tipo PEM. ....	7
Figura 2 - Representação esquemática da sulfonação do PEEK. ....	8
Figura 3 – Permeabilidade ao vapor de água vs. seletividade ao H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> de vários materiais poliméricos a temperatura de 30°C. [29] .....	9
Figura 4 – Estrutura tipo “micelar invertida” para o Nafion hidratado. [35] .....	10
Figura 5 – Esquema representativo do uso de uma membrana de condução mista (íon oxigênio-elétron) para a separação do oxigênio e oxidação parcial do metano para a produção do syngas, seguida do uso de uma membrana de condução mista (prótons-elétrons) para a extração de hidrogênio. [37] .....	12
Figura 6 – Esquema proposto para a formação de esferas ocas de níquel. [58] .....	15
Figura 7 – Célula utilizada nas medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas. ....	21
Figura 8 - Figura esquemática da célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas de condutividade protônica. ....	22
Figura 9 – Curva de Debye utilizada para determinação da massa molar das amostras. ....	23
Figura 10 - Massa Molar ( $M_w$ ) e 2 <sup>nd</sup> Coeficiente Virial ( $A_2$ ) da amostra V-381G. ....	26
Figura 11- Massa Molar ( $M_w$ ) e 2 <sup>nd</sup> Coeficiente Virial ( $A_2$ ) da amostra V-450P. ....	27
Figura 12 – Capacidade de troca iônica (IEC) em função do tempo de reação. ....	28
Figura 13 - Condutividade protônica em função do tempo de reação. ....	30
Figura 14 - Absorção de água em função do tempo de reação. ....	32
Figura 15 - Espectros de infravermelho do PEEK e PEEK sulfonado .....	33
Figura 16 - Espectros de infravermelho da amostra V-381G com diferentes graus de sulfonação. ....	34
Figura 17 - Termogramas das amostras de PEEK e SPEEK. ....	35
Figura 18– Módulo de armazenamento em função da temperatura para SPEEK com grau de sulfonação de 55%. ....	37
Figura 19 – Tangente de perda em função da temperatura para SPEEK com grau de sulfonação de 55%. ....	38
Figura 20– Resultados do ensaio de IEC das amostras de SPEEK-Ni.P. ....	40
Figura 21 – Interações do SPEEK com (a) DMAc e (b) DMF. [85] .....	41
Figura 22 – Absorção de água (%) em função da quantidade volumétrica de Ni.P. ....	42

Figura 23 – Termogramas das amostras de SPEEK-Ni.P com diferentes concentrações de Ni.P.....	44
Figura 24 – Derivadas dos termogramas do SPEEK e SPEEK-Ni.P.....	45
Figura 25 – Condutividade elétrica das membranas de SPEEK-Ni.P em função da concentração volumétrica de partículas.....	46
Figura 26 – Morfologia de uma amostra de SPEEK – Ni.P (15 v.%). ....	47
Figura 27 – Representação esquemática de partículas (a) segregadas e (b) uniformemente distribuídas. [96].....	48
Figura 28 – Micrografias da seção transversal das amostras de SPEEK-Ni.P com concentrações de: (a) 2 v.% Ni.P, (b) 10 v.% Ni.P, (c) 15 v. % Ni.P.....	49
Figura 29 – Condutividade elétrica das membranas de SPEEK-Ni.P em função da concentração volumétrica das partículas. ....	50
Figura 30 – Segregação das partículas em membrana de SPEEK-Ni.P (v. 5%). ....	51
Figura 31 – Micrografias da seção transversal das amostras de SPEEK-Ni.P com concentrações de: (a) 5 v.% Ni.P, (b) 10 v.% Ni.P, (c) 15 v. % Ni.P.....	52

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Polímeros utilizados como Membrana.[12].....	5
Tabela 2 – Grau de Sulfonação (GD).....	29
Tabela 3 - Valores de Condutividade Protônica. ....	30
Tabela 4 - Dados do ensaio de Absorção de Água. ....	32
Tabela 5 - Dados de grau de sulfonação obtidos por TGA e IEC. ....	36
Tabela 6 – Resultados do ensaio de Condutividade Protônica. ....	41
Tabela 7 - Valores teóricos e experimentais de absorção de água.....	43
Tabela 8 – Informações da Análise Termogravimétrica (TGA).....	45

## LISTA DE ABREVIACOES

**DMA:** Ensaio Dinâmico-Mecânico.

**E'**: Módulo de Armazenamento.

**E''**: Módulo de Dissipação Viscosa.

**FTIR:** Espectroscopia na região do infravermelho.

**GS:** Grau de Sulfonação.

**IEC:** Capacidade de Troca Iônica.

**KBr:** Brometo de Potássio.

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura.

**MWNT:** Nanotubos de Carbono (Multi Wall Nanotubes).

**PEEK:** Poli (ter éter cetona).

**PEM:** Membrana de Troca Protônica. (Proton Exchange Membrane).

**PIC:** Polímeros Intrinsecamente Condutores.

**SDS:** Dodecil Sulfato de Sódio.

**SPEEK:** Poli (ter éter cetona) sulfonada.

**Tan  $\delta$ :** Tangente de Perda.

**Tg:** Temperatura de Transição Vítrea.

**TGA:** Análise Termogravimétrica.

### *Solventes*

**DMAc:** N,N-dimetilacetamida.

**DMF:** Dimetilformamida.

**DMSO:** Dimetilsulfóxido.

## 1. INTRODUÇÃO

A separação de gases é uma operação de extrema importância em processos químicos, como a separação do hidrogênio de misturas gasosa e a remoção de compostos orgânicos de efluentes. Os métodos tradicionais para promover a separação de gases incluem a destilação criogênica e a utilização de câmaras de adsorção de vapores. Entretanto, recentemente a utilização de membranas de permeação seletiva tornou-se muito atrativa devido às vantagens inerentes desta tecnologia em relação aos métodos tradicionais, como a facilidade de operação e o baixo consumo de energia. [1]

Os polímeros representam grande parte dos materiais utilizados comercialmente para a confecção de membranas de permeação seletiva, uma vez que estes materiais são dúcteis, flexíveis e fáceis de processar. Contudo, as membranas poliméricas apresentam certas limitações em relação ao balanço das propriedades de permeabilidade e seletividade. Um dos métodos utilizados para a melhoria das propriedades dos polímeros é a modificação química da cadeia polimérica através da adição de grupos sulfônicos. A sulfonação é realizada com o intuito de melhorar as características de molhabilidade, fluxo de água, hidrofiliabilidade e permeabilidade do material. Além disso, esta modificação química confere ao polímero a capacidade de conduzir íons através da troca de prótons do grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ . [2]

Inicialmente, a sulfonação de polímeros comerciais tinha como objetivo desenvolver materiais alternativos aos polímeros perfluorados sulfonados (Nafion<sup>®</sup>) para utilização como membrana de condução protônica em células combustíveis  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Entre os polímeros estudados para esta aplicação, o poli(éter éter cetona) sulfonado é considerado um material promissor devido a sua condutividade protônica na ordem de  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ , associada à resistência mecânica e estabilidade térmica dos termoplásticos de uso especial.[3] Além da aplicação como eletrólito em células combustíveis, estas propriedades mencionadas anteriormente, também tornam o SPEEK um material adequado para ser usado como membrana de permeação seletiva.

Recentemente, misturas físicas entre polímeros de condução protônica com materiais condutores de eletricidade têm sido desenvolvidas para a obtenção de membranas de condução de prótons e elétrons. [4-8] Estas misturas, também referenciadas de membranas poliméricas de condução mista, são constituídas por uma

fase contínua de polímero condutor de prótons, em maior fração volumétrica, e uma carga condutora dispersa na matriz polimérica.

As membranas de condução mista podem ser obtidas através de várias rotas sintéticas, como síntese “in situ” do material condutor na matriz polimérica e mistura física da carga condutora na presença de uma solução do polímero condutor de prótons. Dentre as cargas condutoras mais utilizadas, podem-se citar: polímeros intrinsecamente condutores (PIC) [4], nanotubos de carbono (MWNT) [5], partículas metálicas [6, 7], entre outros. Deve-se ressaltar que a adição de partículas metálicas em matrizes poliméricas aumenta a estabilidade térmica e propriedades mecânicas do polímero base. Além disso, as cargas metálicas podem apresentar atividade catalítica, permitindo reagir e separar os gases em uma única etapa. Experimentalmente, as dificuldades para a obtenção de membranas de condução mistas estão relacionadas com a separação de fases no equilíbrio e diminuição da condutividade protônica da matriz, sendo necessários mais estudos para a viabilização do processo de obtenção destes materiais.

Portanto, tendo em vista a importância do desenvolvimento de materiais de condução mista, este trabalho visa à obtenção de membranas poliméricas a partir da adição de partículas submicrométricas de Ni.P em uma matriz de poli(éter éter cetona) modificado quimicamente com a inserção de grupos sulfônicos (SPEEK). As partículas submicrométricas metálicas foram preparadas previamente utilizando a técnica de electrolisis e adicionadas à solução polimérica em proporções pré-determinadas para a formação das membranas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.2 Objetivo Geral**

Obtenção de membranas poliméricas com condução protônica e elétrica a base de poli (éter éter cetona) sulfonado e Níquel-Fósforo (SPEEK/Ni.P).

### **2.3 Objetivo Específico**

- Investigar o efeito da modificação química do poli (éter éter cetona) (PEEK) com a inserção de diferentes quantidades de grupos sulfônicos na condutividade protônica, propriedades dinâmico-mecânicas e estabilidade térmica das membranas obtidas.
- Estudar a influência da incorporação de partículas sub-micrométricas de Níquel – Fósforo (Ni-P) na estabilidade térmica, absorção de água e na condutividade protônica da matriz de SPEEK.
- Correlacionar à microestrutura dos compósitos de SPEEK/Ni-P com a condutividade elétrica das misturas obtidas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.2 Membranas Poliméricas

Membranas são camadas delgadas que atuam como uma barreira seletiva entre duas fases, através das quais ocorre o transporte diferencial de substâncias devido à ação de uma força motriz, como pressão, concentração e potencial elétrico. [8]

Nos últimos anos, as membranas têm sido usadas para separar misturas líquidas e gasosas através da permeação diferencial dos componentes através das mesmas. Esta tecnologia oferece um grande número de vantagens como o baixo consumo de energia e redução dos custos do processo industrial. [9]

As tecnologias convencionais utilizadas para a separação de gases, como a destilação criogênica do ar, condensação de vapores orgânicos para a separação de misturas gasosas e absorção de aminas para a remoção de gases ácidos do gás natural, necessitam de uma transformação de fase gás-líquido dos componentes que serão separados, o que aumenta consideravelmente o consumo de energia. Em contrapartida, a separação de gases utilizando membranas de permeação seletiva não requer a mudança de fase, além de apresentar simplicidade de operação e baixos requisitos de manutenção. [10]

Grande parte das membranas de permeação seletiva disponíveis comercialmente é polimérica. Isso ocorre principalmente devido a facilidade de obtenção de polímeros em uma grande variedade de formas, como fibras com elevada área superficial. Além disso, as membranas poliméricas são flexíveis e dúcteis. [10, 11]

A **Tabela 1** apresenta membranas de permeação seletiva de polímeros comerciais e suas respectivas aplicações.



**Tabela 1** - Polímeros utilizados como Membrana.[12]

<b>Material</b>	<b>Aplicação</b>
Acetato de Celulose	Osmose Reversa, Ultrafiltração e Microfiltração
Triacetato de Celulose	Diálise, Separação de Gases.
Nitrato de Celulose	Osmose Reversa
Poli(etileno)	Permeação de Vapor e Separação de Gases
Poli(cloreto de vinila)	Microfiltração
Poli(tetraflúor etileno)	Microfiltração, Eletrodiálise
Poli(acrilonitrila)	Diálise, Ultrafiltração
Poli(metacrilato de metila)	Diálise
Poli(álcool vinílico)	Diálise, Permeação de Vapor
Polipropileno	Microfiltração, Destilação com Membrana
Poli(terftalato de etileno)	Microfiltração
Poli(terftalato de butileno)	Separação de Gases
Policarbonato	Diálise, Microfiltração
Polisulfona	Ultrafiltração
Poli(eter sulfona)	Ultrafiltração
Poliamida	Ultrafiltração
Poliamida imida	Ultrafiltração, Separação de Gases
Poli(éter éter cetona)	Separação de gases

As membranas poliméricas podem ser divididas em duas categorias principais: membranas densas ou porosas. O transporte de gases em membranas porosas ocorre pelo mecanismo de exclusão de tamanhos, isto é, a relação entre o diâmetro do poro e o tamanho das moléculas de gás, assim como o livre caminho médio. Em membranas densas, não-porosas, o transporte de gás ocorre pelo mecanismo de solução-difusão. Neste mecanismo, as moléculas de gás absorvidas pela superfície de alimentação, se dissolvem na membrana polimérica, e são transportadas por um gradiente de potencial químico entre as duas faces da membrana. [13]

As propriedades das membranas relacionadas ao transporte de gás podem ser expressas através do coeficiente de permeabilidade (P). Para um componente i de uma mistura de gases, o coeficiente de permeabilidade P é descrito pela equação 1:

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad \text{Equação 1}$$

$P_i$  - Coeficiente de Permeabilidade.

$D_i$  - Coeficiente de Difusão.

$S_i$  - Coeficiente de Solubilidade.

- Coeficiente de Permeabilidade ( $P_i$ ): O valor do coeficiente de permeabilidade depende de muitos fatores físicos como a densidade, cristalinidade e orientação das cadeias poliméricas. As condições de operação também exercem grande influência no valor de  $P$ , tais como temperatura, pressão e composição. Entretanto, a estrutura química do material polimérico pode ser considerada o fator predominante que controla a magnitude do coeficiente de permeabilidade  $P$ . [14]
- Coeficiente de Difusão ( $D_i$ ): Estima a mobilidade das moléculas que atravessam a membrana. É um fator cinético relacionado com o volume livre, tamanho, forma e rigidez das cadeias poliméricas. [14]
- Coeficiente de Solubilidade ( $S_i$ ): Pode ser descrito como a medida da quantidade de gás absorvido pela membrana. É um fator termodinâmico e relaciona interações específicas entre as moléculas de gás a serem permeadas e o polímero que constitui a membrana. O valor de  $S$  aumenta com a condensabilidade e tamanho de molécula do gás a ser permeado, volume livre do polímero constituinte da membrana, distribuição de volume livre, interação gás-polímero e distribuição da densidade eletrônica na matriz polimérica. [14]

As membranas poliméricas densas são constituídas por elastômeros ou polímeros termoplásticos semi-cristalinos. Os elastômeros apresentam maiores fluxos e menor seletividade aos gases, enquanto os polímeros semi-cristalinos apresentam maior seletividade e menores fluxos.

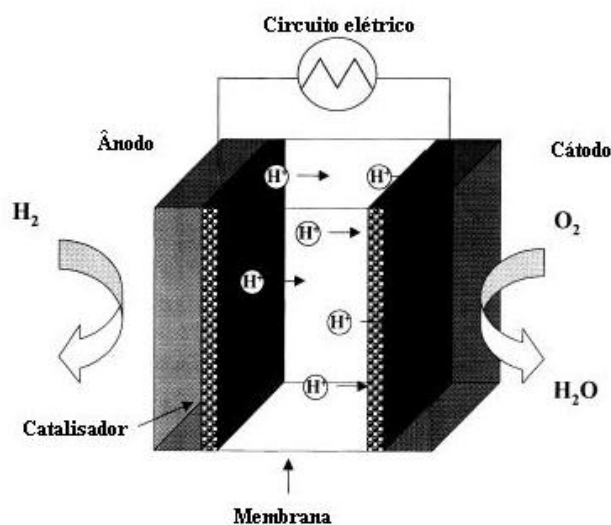
Segundo alguns autores, as características físicas dos polímeros termoplásticos semi-cristalinos são mais apropriadas para a fabricação de membranas seletivas, uma vez que suas estruturas rígidas apresentam menores espaços intermoleculares. Preferencialmente, polímeros com características de estreita distribuição de volume livre, espaço interatômico entre 2,89Å a 3,30 Å e cadeias rígidas, são mais adequados para a separação de gases. [15, 16]

### 3.3 Membranas de Condução Protônica (SPEEK)

Um dos métodos de desenvolvimento de materiais para a utilização em membranas de permeação seletiva ocorre por meio da melhoria das propriedades dos polímeros comerciais, através de modificações químicas e físicas. Uma técnica comum de modificação química de polímeros aromáticos é a sulfonação. A sulfonação é uma reação na qual um átomo de hidrogênio de um anel aromático é substituído por um grupo funcional ácido sulfônico em uma substituição eletrofílica aromática. [17]

A sulfonação é realizada com o intuito de conferir ao material a capacidade de conduzir íons, processo que ocorre através da troca de prótons do grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ . Além disso, a inserção de grupos sulfônicos na cadeia polimérica aumenta a molhabilidade, fluxo de água, hidrofiliicidade, permeabilidade e solubilidade em solventes orgânicos. [17]

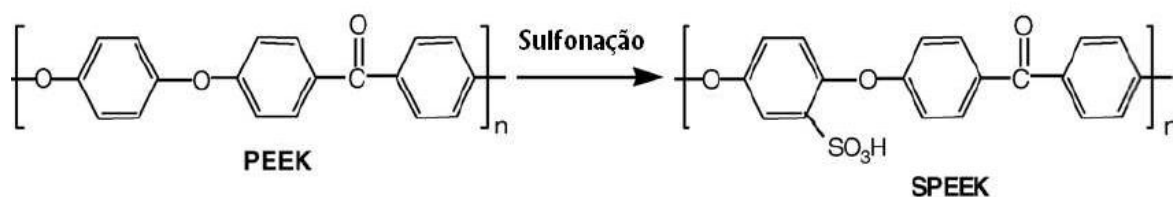
Inicialmente, a modificação química de polímeros comerciais tinha o objetivo de desenvolver materiais alternativos aos polímeros perfluorados sulfonados (Nafion<sup>®</sup>) para utilização em células combustíveis  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . Para essa aplicação, as membranas devem assegurar a separação entre os gases oxigênio e hidrogênio, assim como apresentar uma condutividade protônica da ordem de  $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . [18] O processo de produção de energia elétrica ocorre através da oxidação do combustível no ânodo da camada catalítica que libera elétrons para um circuito externo, enquanto que os prótons migram pela membrana até o cátodo, se combinando com oxigênio e elétrons formando água, conforme o esquema ilustrativo da **Figura 1**.



**Figura 1** – Representação esquemática de uma célula a combustível do tipo PEM.

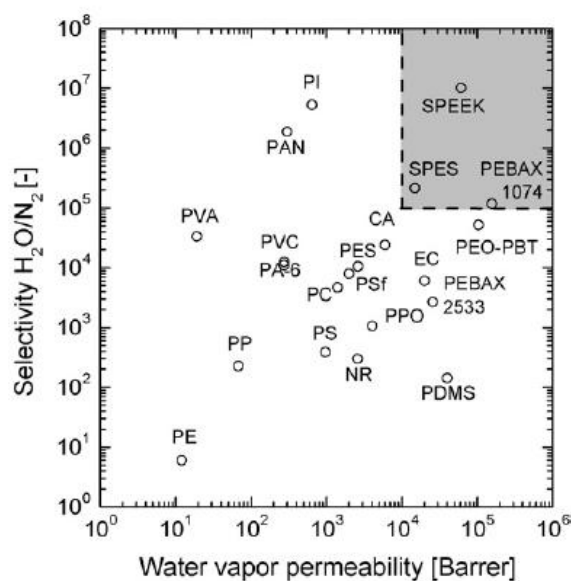
Entretanto, estudos paralelos indicaram a viabilidade da utilização de membranas sulfonadas em tecnologias de purificação e separação de gases, devido à seletividade iônica apresentada por estes materiais. [19-33]. Geralmente, os materiais utilizados para a obtenção destas membranas são polímeros termoplásticos aromáticos como: poli(óxido de fenileno) [19, 20], poliimida [21-23], poliéter sulfona [24, 25], poliestireno [26], policarbonato [27], e poli(éter éter cetona) [28-33].

Dentre estes polímeros, o poli(éter éter cetona) têm se mostrado muito atrativo por apresentar resistência mecânica, térmica e química, propriedades adequadas para o uso em membranas seletivas. A facilidade para modificar a cadeia polimérica hidrofóbica através da reação de sulfonação permite o ajuste das regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, permitindo o balanço entre as propriedades mecânicas da membrana e a capacidade de troca iônica. [28] Esta característica, aliada a estabilidade termo-oxidativa, torna o SPEEK um excelente material para ser usado como membrana de permeação seletiva. (**Figura 2**)



**Figura 2** - Representação esquemática da sulfonação do PEEK.

O trabalho de Metz et al [29], comprovou que o SPEEK combina valores elevados de permeabilidade ao vapor ( $7 \times 10^4$  Barrer) e seletividade vapor de água/ $\text{N}_2$  ( $1 \times 10^7$ ), através das informações encontradas na literatura sobre o transporte de gases em membranas poliméricas, como pode ser observado na **Figura 3**.



**Figura 3** – Permeabilidade ao vapor de água vs. seletividade ao  $H_2O/N_2$  de vários materiais poliméricos a temperatura de 30°C. [29]

As membranas de SPEEK podem ser utilizadas para a remoção de vapores de água dos gases de combustão em usinas de carvão [30] e na desidratação de misturas de solventes orgânicos. [28, 31, 32]. Segundo Huang e colaboradores [32], para que um polímero hidrofóbico seja utilizado em processos de separação água-solvente, este deve ser modificado de forma a adquirir certa afinidade com a água, para que a mesma seja preferencialmente absorvida pela membrana. Desta forma, a presença de grupos polares na estrutura do SPEEK, promove uma forte interação entre a membrana e as moléculas de água, permitindo a permeação preferencial da água em relação aos solventes orgânicos apolares.

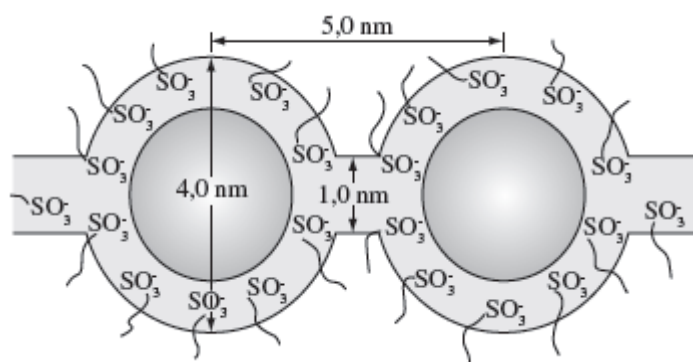
Além disso, as membranas de SPEEK são utilizadas em processos de troca-iônica, como a produção de hidrogênio mediante a decomposição de ácido sulfúrico em células eletroquímicas. [33]

### 3.3.1 Mecanismo de Condução Prótons em Membranas Poliméricas

A molécula do SPEEK é constituída por uma cadeia polimérica hidrofóbica e grupos hidrofílicos de  $\text{SO}_3\text{H}$ . Estes constituintes são responsáveis pela estrutura morfológica da membrana, e, por conseguinte, pelas propriedades físicas e condutividade protônica.

A estrutura morfológica de membranas poliméricas de troca protônica pode ser explicada utilizando o modelo proposto por Gierke e Hsu [34], através de um estudo realizado em membranas de Nafion<sup>®</sup>, conhecido como “cluster network model”.

Segundo os estudos de Gierke e colaboradores, o Nafion<sup>®</sup> formaria clusters iônicos (agregados iônicos), aproximadamente esféricos, com estrutura micelar invertida, na superfície dos quais estão distribuídos os grupos sulfônicos. Os clusters estão conectados entre si por estreitos canais tubulares hidrofílicos. (**Figura 4**)



**Figura 4** – Estrutura tipo “micelar invertida” para o Nafion hidratado. [35]

Com a hidratação ocorre uma mudança morfológica e dimensional nas membranas, provocando uma expansão do tamanho dos agregados iônicos, com redistribuição dos sítios sulfonados e um aumento na quantidade de moléculas de água de hidratação por sítio iônico. [35]

Gierke propôs em seu estudo a existência desses canais hidrofílicos como justificativa a alta permeabilidade iônica e molecular observada. Tais canais formam uma via de percolação, ou seja, caminhos contínuos através da membrana, os quais se encontram completamente preenchidos com moléculas de água com diferentes graus de orientação. [35]

Considerando-se o comportamento hidrofílico da membrana, com formação de canais preenchidos com moléculas de água, atribui-se o mecanismo de transporte iônico

e molecular à difusão pelo meio aquoso. Com isso, a difusão de prótons ocorre pelos mesmos mecanismos pelos quais ocorre em água pura. Estes mecanismos são conhecidos como: difusão estrutural (mecanismo de Grotthuss) e difusão veicular. [35, 36] Esses dois mecanismos ocorrem simultaneamente, com grau de contribuição que depende da condição de hidratação da matriz polimérica. [36]

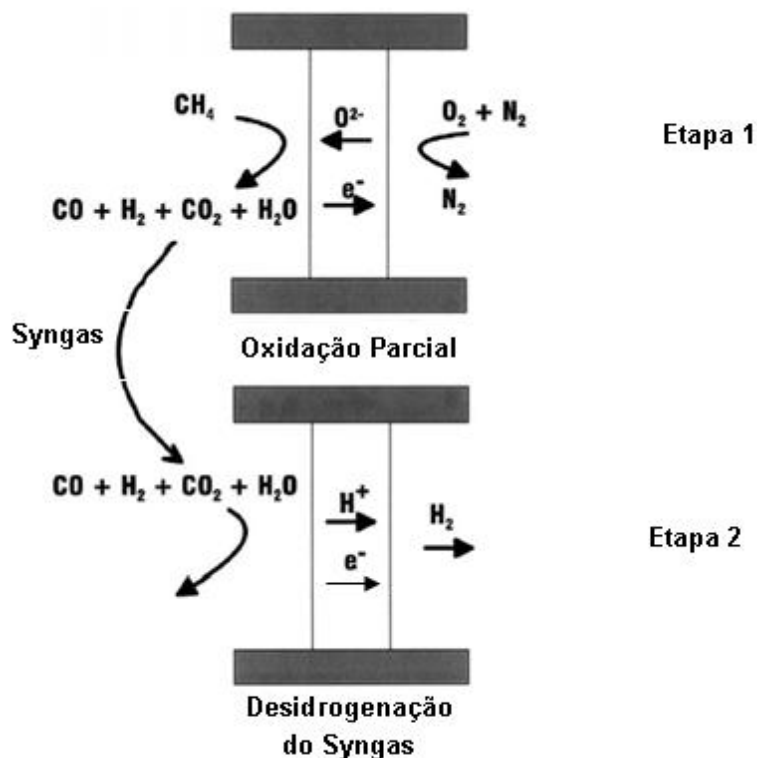
No mecanismo de difusão estrutural, a condutividade ocorre pela transição de estruturas complexas denominadas Eigen e Zundel, formadas pelo excesso protônico em água. O  $H^+$  é transportado através da formação e clivagem de ligações de hidrogênio, migrando através de estruturas de clusters de água em equilíbrio. [35, 36]

No segundo mecanismo, conhecido como difusão veicular, o transporte de prótons ocorre através do meio aquoso. As moléculas de água atuam como um meio contínuo e ao se difundirem, carregam consigo os prótons solvatados. [35, 36]

O mecanismo de difusão estrutural predomina em condições de alta hidratação da membrana, enquanto a difusão veicular ocorre para baixas hidratações. Entretanto, ambos os mecanismos de difusão são reprimidos em baixo grau de hidratação da membrana. [36]

### 3.4 Membranas de Condução Mista

Nos últimos anos, o crescente interesse por combustíveis alternativos está incentivando a pesquisa e desenvolvimento de membranas de condução mista. Através da utilização destas membranas pode-se obter hidrogênio a partir do gás de síntese (mistura de gases  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) ou possivelmente pela desidrogenação do metano e de outros hidrocarbonetos. A **Figura 5** mostra esquematicamente o processo de separação de hidrogênio numa membrana de condução mista proposto por Norby e Larring [37].



**Figura 5** – Esquema representativo do uso de uma membrana de condução mista (íon oxigênio-elétron) para a separação do oxigênio e oxidação parcial do metano para a produção do syngas, seguida do uso de uma membrana de condução mista (prótons-elétrons) para a extração de hidrogênio. [37]

Na primeira etapa, a membrana de condução mista (íon oxigênio – elétron) permite a separação de íons oxigênio do ar que entram diretamente em contato com o metano, formando o *syngas*. Na segunda etapa do processo ocorre a desidrogenação do *syngas* pelo uso da membrana de condução mista (próton-elétron) permitindo o transporte de prótons e elétrons, extraíndo-se o hidrogênio. [37]

As primeiras descobertas sobre condução mista ocorreram no início dos anos 80 quando Iwahara e colaboradores descobriram que óxidos de perovskita com base em  $SrCeO_3$  e  $BaCeO_3$  dopados com cátions trivalentes (Yb, Y, Sc), exibiam condutividade elétrica e de íons oxigênio. Desde então, estes óxidos condutores têm sido estudados para a aplicação em células combustíveis, sensores de gás e principalmente membranas de separação de  $O_2$ . [38]

As condutividades iônicas e eletrônicas também podem ser observadas em alguns polímeros semicondutores dopados, porém geralmente a condutividade iônica não é alta o suficiente para a utilização em membranas de condução mista. Uma técnica bastante utilizada para contornar este problema é o desenvolvimento de misturas físicas



entre polímeros condutores protônicos e iônicos. Experimentalmente, as dificuldades dessa abordagem estão relacionadas à separação de fases no equilíbrio químico. [39-41]

Poucos trabalhos sobre condutores mistos poliméricos são encontrados na literatura. Roeder e colaboradores [41] utilizaram a técnica de polimerização “in situ” da anilina em uma matriz de SPEEK para produzir as membranas. Esta abordagem é interessante, pois a interação entre os grupos sulfônicos ácidos e o polímero condutor aumenta a compatibilidade entre os componentes presentes na blenda, auxiliando na dispersão. Este estudo resultou na produção de membranas com valores de condutividade protônica na ordem de  $5.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  e condutividade elétrica na ordem de  $1.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . Pode-se observar que estas membranas mistas apresentaram maior seletividade a gases do que membranas puras de SPEEK, comprovando que a interação entre os grupos sulfônicos e a polianilina diminui a distância interatômica e aumenta a densidade do material.

Os compósitos híbridos orgânicos-inorgânicos constituem outra classe de materiais, na qual pode-se observar condutividade de elétrons e prótons. Particularmente, a adição de nanopartículas metálicas em matrizes poliméricas apresenta inúmeras vantagens, como aumentar a estabilidade térmica da matriz e melhorar as propriedades mecânicas. Além disso, as cargas metálicas podem apresentar atividade catalítica, permitindo reagir e separar os gases em uma única etapa.

Dois métodos principais podem ser usados para produzir estes compósitos: a síntese “in situ” dos aditivos inorgânicos [42- 44] e a dispersão das cargas metálicas previamente formadas na matriz polimérica [45, 46].

A síntese “in situ” pode ocorrer por várias rotas sintéticas, dependendo da nanopartícula precursora. Tröger e colaboradores [42] sintetizaram nanopartículas de prata e paládio, usando o método de formação em duas etapas. O método consiste em adicionar o precursor do metal na solução polimérica e após a completa homogeneização dos componentes, a solução é vertida para a formação de um filme. As nanopartículas são formadas após a evaporação do solvente, através de uma etapa de redução, utilizando uma solução de borohidreto de sódio – metanol.

Recentemente, uma rota sintética “in situ” com apenas uma etapa têm sido usada para formar dispersões uniformes de nanopartículas metálicas em matrizes poliméricas. O processo ocorre através da evolução térmica do complexo disperso na solução polimérica em uma dispersão homogênea de nanopartículas na matriz. Neste caso, o tratamento térmico ocasiona a redução dos íons sem a utilização de agentes redutores

externos. [43, 44] Apesar das vantagens da rota sintética “in situ” para a produção dos compósitos, existem algumas dificuldades experimentais relacionadas a este procedimento, como o controle morfológico das nanopartículas, e a presença de ligantes e outras substâncias remanescentes da reação no filme polimérico. [44]

O segundo método de obtenção de compósitos consiste na adição de nanopartículas metálicas em uma solução polimérica, ou na dispersão mecânica destas partículas na matriz. Esta técnica apresenta características particularmente atrativas, como a simplicidade, controle da concentração dos componentes presentes no compósito, bem como determinação do tamanho, distribuição e dispersão da carga metálica na matriz polimérica. [45, 46]

Uma das áreas onde membranas híbridas metal-polímero são mais utilizadas é na biotecnologia. Neste caso, as membranas são utilizadas para imobilizar enzimas, inibir a proliferação de microorganismos, desnaturar proteínas, entre outras atividades biocatalíticas. [45- 47]

Membranas com propriedades catalíticas também podem ser usadas em reações petroquímicas. Um exemplo importante desta aplicação é a reação de desidrogenação, em que vários *commodities* químicos (etileno, propileno, buteno e estireno) são produzidos a partir da quebra catalítica de hidrocarbonetos de baixa massa molar. [48]

Entretanto, devido às limitações físicas dos polímeros relacionadas à estabilidade térmica e química, a utilização de membranas híbridas metal-polímero geralmente está concentrada na permeação seletiva de gases e em reações na fase líquida sob condições brandas, denominadas de sínteses químicas finas. [48, 49]

### **3.5 Esferas ocas sub-micrométricas de Ni.P**

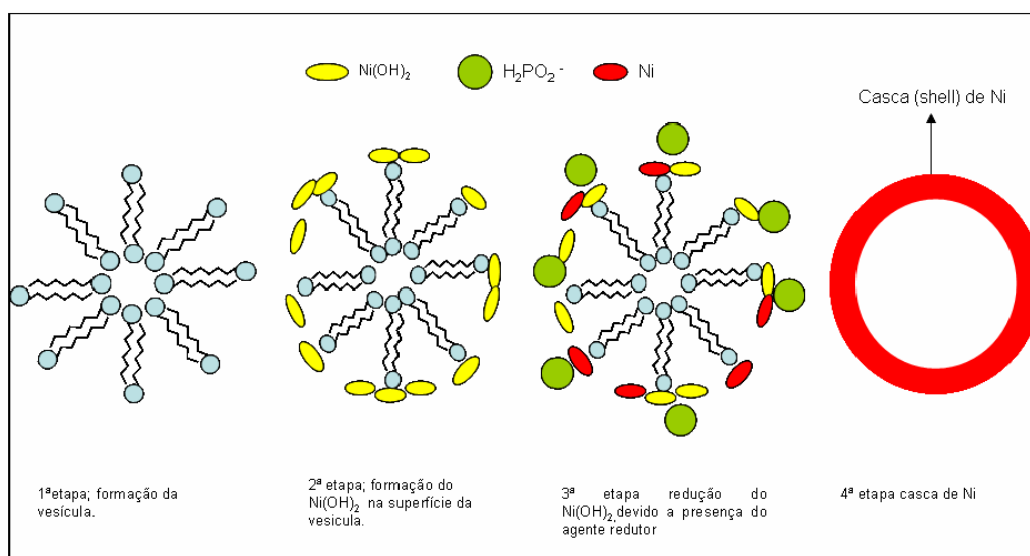
Esferas ocas com dimensões nanométricas e micrométricas formam uma classe de materiais com propriedades únicas, uma vez que, suas características físico-químicas são substancialmente diferentes de seus homólogos sólidos. A fabricação de esferas ocas com morfologia controlada é especialmente interessante para aplicações em catalisadores, adsorventes, e dispositivos eletrônicos e magnéticos. [50]

Neste contexto, muitos compostos metálicos têm sido estudados para a produção de esferas ocas. [50-56] Dentre eles, destacam-se as partículas de Níquel-Fósforo (Ni.P)

por ser um grupo quimicamente estável, resistentes à corrosão e com propriedades semicondutoras. [50, 54, 55, 56]

Geralmente, a produção de esferas ocas ocorre por meio de uma rota sintética chamada de *electroless* baseada na utilização de vários substratos removíveis, incluindo poliestireno, micelas, microemulsão e misturas de micelas e surfactantes. [56] A *electroless* consiste em um processo de deposição de metais sem a utilização de um potencial externo, que ocorre através de reações simultâneas de deposição catódica do metal e oxidação anódica do redutor. [57]

Tipicamente, os banhos de deposição por *electroless* são constituídos por uma fonte de cátions metálicos (sal), um agente redutor e um surfactante adequado, sendo que neste trabalho os reagentes utilizados foram o sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), hipofosfito de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) e dodecil sulfato de sódio (SDS), respectivamente. A **figura 6** ilustra o mecanismo proposto para a formação das partículas Ni.P através do método de *electroless*. [58]



**Figura 6** – Esquema proposto para a formação de esferas ocas de níquel. [58]

Como pode ser observado na figura 6, inicialmente as moléculas de surfactante (SDS) se auto-organizam em forma de vesículas. Em seguida, ocorre a reação do sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com o hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) formando hidróxido de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) que tende a adsorver-se nos grupos polares ao redor da vesícula. Na terceira etapa, o gel de hidróxido de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) é reduzido pelo hipofosfito de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ), formando-se uma casca esférica de uma liga metálica de Ni.P na superfície externa de vesícula. E finalmente, cada átomo neutro de níquel na superfície

da vesícula, passa a atuar como um centro de nucleação catalítica para a deposição de novos átomos de níquel formando uma casca esférica nanoestruturada. Ao final do processo, as moléculas de surfactante são retiradas através de calcinação. [58]

A rota sintética descrita acima permite a obtenção de partículas de Ni-P com uma composição de aproximadamente 77 at % de Ni e 23 at% de P. Neste caso, a incorporação de fósforo é muito vantajosa, pois evita a oxidação do metal e aumenta a estabilidade da liga. Essas partículas também apresentam outras características particularmente atrativas, como baixa densidade ( $3,2 \text{ g/ cm}^3$ ), elevada área superficial ( $6.10^{-10} \text{ cm}^2$ ) e propriedades catalíticas e semicondutoras. [58]

O grande desafio da técnica de electroless está no controle durante o processo de fabricação, isto é, desde a etapa inicial, com a estabilização das vesículas e, posteriormente na formação das partículas esféricas com tamanho controlável e estreita distribuição de diâmetros. Isto porque a auto-organização do surfactante é muito sensível ao solvente, concentração salina, pH, temperatura, concentração micelar crítica (CMC), entre outros parâmetros. [58]

Entretanto, o método de electroless apresenta inúmeras vantagens, como a simplicidade, dissipação de calor e não produz gases poluentes. Este método permite a fabricação de micro e nano partículas (carbetos, boretos, fosfetos, nitretos e óxidos), materiais compósitos nanoestruturados e tintas com propriedades de resistência a corrosão. [59]

### 3.5.1 Condutividade Elétrica de Partículas Metálicas em Matrizes Poliméricas

As propriedades elétricas de compósitos híbridos metal-polímero variam com o *fator de preenchimento*  $f$ , o qual é definido como a razão entre o volume das partículas metálicas dividido pelo volume da matriz e das partículas.

O mecanismo de condutividade é definido basicamente como tunelamento entre estados localizados, o que implica em alta resistividade em altas temperaturas. Quando o fator de preenchimento é grande o suficiente para a formação de clusters e um caminho condutor é formado através da amostra, pode-se observar condução elétrica.

A resistividade  $\rho$  ( $R, f, A$ ) é dependente do tamanho de partícula  $R$ , fator de preenchimento  $f$ , e do fator de agregação  $A$  que representa a extensão de contato entre

as partículas. As barreiras potenciais ocorrem nos limites entre as partículas, portanto a condução de elétrons está sujeita ao espalhamento no contorno de grão. [60]

A condutividade elétrica de partículas metálicas pode ser determinada através da equação semi-empírica 2:

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2 \cdot l}{m \cdot v_F} \Gamma^{(l/R)} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

$\Gamma$ : probabilidade de transmissão de elétrons através do contorno de grão;  $v_F$ : velocidade de Fermi;  $l$ : livre caminho médio;  $m$ : massa do elétron;  $e$ : carga do elétron;  $n$ : número de elétrons/  $\text{cm}^3$ ; [60]

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais:

Os seguintes materiais foram utilizados: poli(éter éter cetona) fornecidos pela Victrex, código 450 P (forma de pó) e código 381 G (forma de grãos), com massas molares ponderais médias de  $38.300 \text{ g mol}^{-1}$  e  $15.000 \text{ g mol}^{-1}$ , respectivamente, segundo o fabricante. Sulfato de Níquel ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck), hipofosfito de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) (Merck) e dodecil sulfato de sódio (SDS) (Fluka). Os reagentes ácido sulfúrico, N,N-dimetilacetamida (DMAc) e hidróxido de sódio (NaOH) foram fornecidos pela empresa Nuclear. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

### 4.2 Sulfonação do PEEK

A sulfonação do PEEK foi realizada segundo o procedimento reportado na literatura. [61] Em um balão volumétrico, solubilizou-se 2,0g de PEEK em 50 mL de ácido sulfúrico 98%. A mistura foi aquecida a  $50^\circ\text{C}$  e mantida sob agitação mecânica e atmosfera de nitrogênio em tempos de 1h30min, 2h, 2h30min e 3h. Em seguida a mistura reacional foi gradualmente adicionada em 500 ml de água destilada gelada, ocorrendo à precipitação do SPEEK. O produto foi então filtrado, lavado com água até a completa remoção do ácido sulfúrico e seco em uma estufa a  $80^\circ\text{C}$  por 48 h. Devido às dimensões do PEEK 381 G (forma de grãos) a solubilização em ácido sulfúrico foi antecedida de um processo de intumescimento de 18 h, sob agitação a temperatura ambiente.

### 4.3 Síntese das Partículas Sub-micrométricas de Ni.P

A síntese das partículas de Ni.P foi realizada segundo o procedimento reportado por Bernardi e colaboradores. [50] Inicialmente, 3,0g de sulfato de níquel

( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e 3 mg de dodecil sulfato de sódio (SDS) foram adicionados separadamente em dois beakers, contendo 15 ml de água destilada a 80°C, respectivamente. As soluções permaneceram sob agitação magnética e aquecimento durante 5 minutos; e em seguida misturadas em um banho de ultra-som por mais 10 minutos. Após este procedimento, a solução de sulfato de níquel e SDS foi mantida sob agitação magnética à 80 °C. Em seguida, 0,92 g de hidróxido de sódio dissolvidos em 20 ml de água destilada foram adicionados à solução sob forte agitação; após 2 minutos, a solução assume um aspecto leitoso. Finalmente, adicionaram-se 3,62g de hipofosfito de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) dissolvidos em 20 ml de água destilada na solução, sob forte agitação. Depois de alguns minutos, ocorre um grande aumento do volume da reação devido à formação das partículas e a liberação de gás hidrogênio. Posteriormente, a reação foi filtrada e as partículas lavadas por várias vezes com água e álcool, respectivamente, e calcinadas em um forno a vácuo a 100 °C por 2 horas.

#### **4.4 Obtenção das Membranas**

##### *4.4.1 Membranas de SPEEK*

Para a preparação das membranas, inicialmente, foram obtidas soluções homogêneas de SPEEK (20 % m/v) em N,N-dimetilacetamida (DMAc) e mantidas sob agitação durante 24 h. Posteriormente, a solução de SPEEK foi espalhada sobre placas petri permanecendo durante 72 horas em estufa a vácuo com aquecimento de 70 °C para total evaporação do solvente, formando-se assim o filme polimérico.

##### *4.4.2 Membranas de SPEEK-Ni.P*

Primeiramente, preparou-se uma solução homogênea de SPEEK (20 % m/v). Em seguida, acrescentou-se as partículas de Ni.P em proporções determinadas. A solução de SPEEK contendo as partículas de Ni.P, foi então misturada utilizando-se um desmembrador sônico (Misonix - Sonicator 4000) e vertida em placas petri. As membranas do material compósito foram obtidas a partir da evaporação do solvente, em estufa a vácuo, durante 72 h à 70 °C.

## 4.5 Caracterizações

### 4.5.1 Capacidade de Troca Iônica (IEC)

Os valores de capacidade de troca iônica (IEC) foram determinados colocando-se 2g de material, em solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), no intuito de promover a troca dos íons  $H^+$  pelos íons de  $Na^+$ . Após um período de 48 horas, a solução salina foi filtrada e titulada com hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 mol.  $L^{-1}$ . Este ensaio foi repetido três vezes, para minimizar os erros experimentais do procedimento. Os valores de capacidade de troca iônica foram calculados utilizando-se a Equação 3.

$$IEC = \frac{Concentração_{(NaOH)} \times Volume_{(NaOH)}}{Massa\ de\ SPEEK} \quad (3)$$

### 4.5.2 Absorção de Água

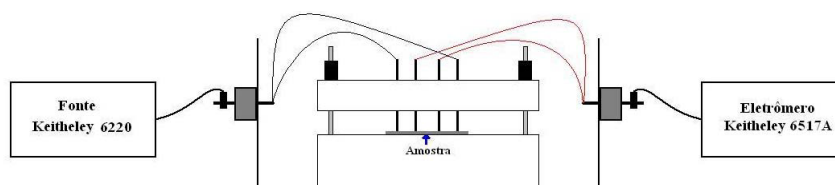
Membranas com área de 3 x 3 cm, foram mantidas em estufa a vácuo a 80°C por 72 h, para eliminar a umidade residual. Estas amostras foram então pesadas e armazenadas em água destilada por mais 72 h. Após estes períodos, as membranas foram secas com papel toalha para retirar o excesso de água na superfície e novamente pesadas. A diferença entre as massas iniciais ( $m_i$ ) e finais ( $m_f$ ) é igual à massa de água absorvida, sendo a porcentagem de absorção de água (A) determinada pela Equação 4:

$$A = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (4)$$

### 4.5.3 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica dos filmes foi medida através do método quatro pontas, utilizando um eletrômetro Keithley 6517A e fonte de força Keithley 6220. Neste método a corrente é aplicada entre os terminais externos e a voltagem é medida entre os terminais internos, como mostrado na **Figura 7**.





**Figura 7** – Célula utilizada nas medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas.

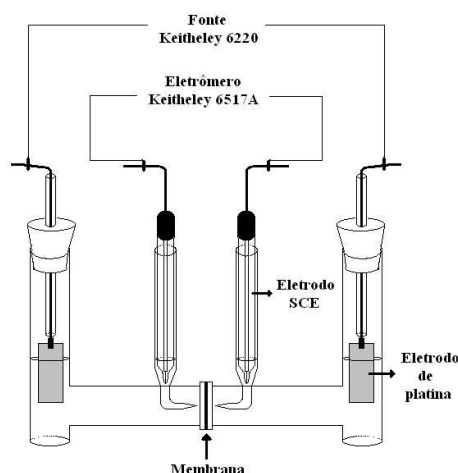
A condutividade é calculada substituindo-se os valores de tensão e corrente na equação 5:

$$\sigma = \frac{i}{V} \cdot \frac{0,22}{e} \quad (5)$$

Onde,  $i$  é a corrente,  $V$  a diferença de potencial,  $e$  a espessura da amostra e 0,22 um fator de correção  $((\ln 2)/\pi)$ , sendo a unidade da condutividade  $S\ cm^{-1}$ .

#### 4.5.4 Condutividade Protônica

A condutividade protônica das membranas foi avaliada em uma célula eletroquímica, conforme ilustrada na Figura 7. Para a montagem dessa célula utilizou-se como eletrodo de trabalho duas placas de platina, imersas em uma solução de ácido sulfúrico  $1\ mol\ L^{-1}$  e conectadas a uma fonte de corrente Keithley 6220. As medidas de diferença de potencial das membranas foram feitas utilizando-se dois eletrodos de calomelano saturado (SCE) conectados a um eletrômetro Keithley 6517A. Aplicaram-se correntes de 0,1 mA a 100 mA nos eletrodos de platina e anotaram-se os valores de diferença de potencial. A resistência da membrana foi calculada de acordo com o procedimento descrito por Slade e colaboradores. [62]



**Figura 8** - Figura esquemática da célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas de condutividade protônica.

#### 4.5.5 Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR

A espectroscopia na região do infravermelho dos polímeros foi realizada em um equipamento Bomem, modelo FTL 2000, com 200 leituras numa resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As amostras previamente purificadas e secas foram preparadas em pastilhas de KBr.

#### 4.5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos polímeros foi analisada no aparelho Shimadzu TGA-50 na faixa de temperatura de 25 a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$ .

#### 4.5.7 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos filmes de SPEEK e SPEEK.Ni.P foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Os filmes foram fraturados em nitrogênio líquido, metalizados (metalizador Modelo P-S2 Diode Sputtering) com uma fina camada de ouro e analisados em equipamento Philips XL 30.

#### 4.5.8 Determinação da Massa Molar ( $M_w$ )

Para a determinação das massas molares ponderais das amostras de SPEEK, utilizou-se o aparelho Zetasizer (Malvern Instruments). As amostras foram diluídas em 4 soluções com concentrações entre  $0,25 - 1 \text{ g.L}^{-1}$ . O equipamento é calibrado com uma amostra de solvente, e em seguida as amostras são medidas em ordem crescente de concentração, gerando uma curva de Debye. (Figura 8)

A massa molar ( $M_w$ ) é determinada substituindo-se o valor do ponto de intersecção da curva com o eixo y na equação (6):

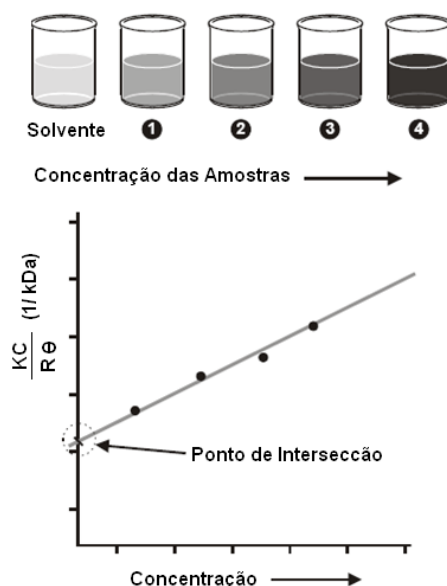
$$\frac{KC}{R\theta} = \frac{1}{M_w} \quad (6)$$

K- constante óptica.

C- Concentração da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$R\theta$  – Razão de Rayleigh- razão entre a luz espalhada e a luz incidente.

$M_w$  – Massa Molar ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).



**Figura 9** – Curva de Debye utilizada para determinação da massa molar das amostras.

#### 4.5.9 *Análise Dinâmico-mecânica (DMA)*

Para a realização das análises dinâmico-mecânicas, foram confeccionados três corpos de prova para cada amostra de SPEEK. Os corpos de prova foram testados mecanicamente sob flexão utilizando a garra cantilever, no equipamento DMA Q800 (TA instruments).

Para a obtenção dos módulos  $E'$  e  $E''$ , as amostras foram aquecidas a uma taxa constante de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , na faixa de temperatura de 30 a  $200^{\circ}\text{C}$ , com frequência de 1 Hz e deformação de 0,5 %.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Estudo da influência da massa molar nas propriedades físico-químicas das membranas de SPEEK

A massa molar é um dos parâmetros importantes em materiais poliméricos, uma vez que a mesma exerce influência significativa nas propriedades físico-químicas de polímeros. Baseado neste fato, as massas molares ponderais médias dos dois tipos de “grades” comerciais de PEEK, V-450P e V-381G, foram determinadas.

Em seguida, as amostras V-450P e V-381G foram modificadas quimicamente através da reação de sulfonação variando-se o tempo de reação (1h30min, 2h, 2h30min, 3h).

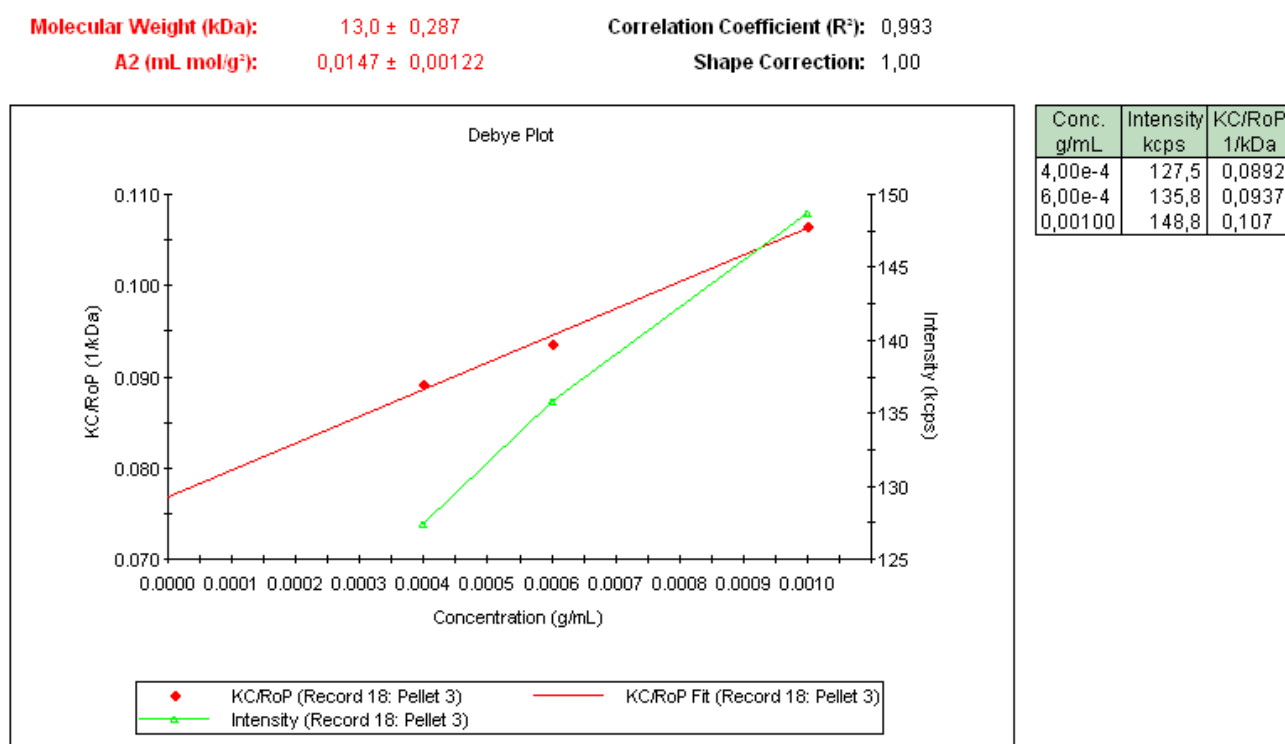
Deste modo, verificou-se a influência dos parâmetros de massa molar e tempo de reação nas propriedades físico-químicas de capacidade de troca iônica, condutividade protônica, absorção de água, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica, e análise dinâmico-mecânica. Os resultados obtidos neste estudo são apresentados a seguir.

#### 5.1.1 Massa Molar ( $M_w$ ) e 2 Coeficiente Virial

Para a determinação das massas molares das amostras V-381G e V-450P, utilizou-se o espalhamento de luz estática (Static Light Scattering (SLS)), que consiste em uma técnica não-invasiva usada para caracterizar moléculas em solução. O espalhamento é uma interação da radiação com partículas suspensas em um meio, através do qual a radiação é transmitida. Ao incidir na partícula, parte da radiação é espalhada e a intensidade do espalhamento depende, basicamente, do tamanho da partícula. Foi incidido um feixe de luz nas amostras com concentrações variando de 0,25 a 1 g.L<sup>-1</sup>, ocorrendo o espalhamento da luz em todas as direções e medindo-se a intensidade média da luz espalhada. A representação gráfica destas medidas, denominada curva de Debye, relaciona a intensidade da luz espalhada ( $KC/R\theta$ ) (kDa) em função da concentração das soluções (g.ml<sup>-1</sup>). A massa molar ponderal média é

determinada substituindo-se o valor da intersecção da curva de Debye com o eixo y na equação 6.

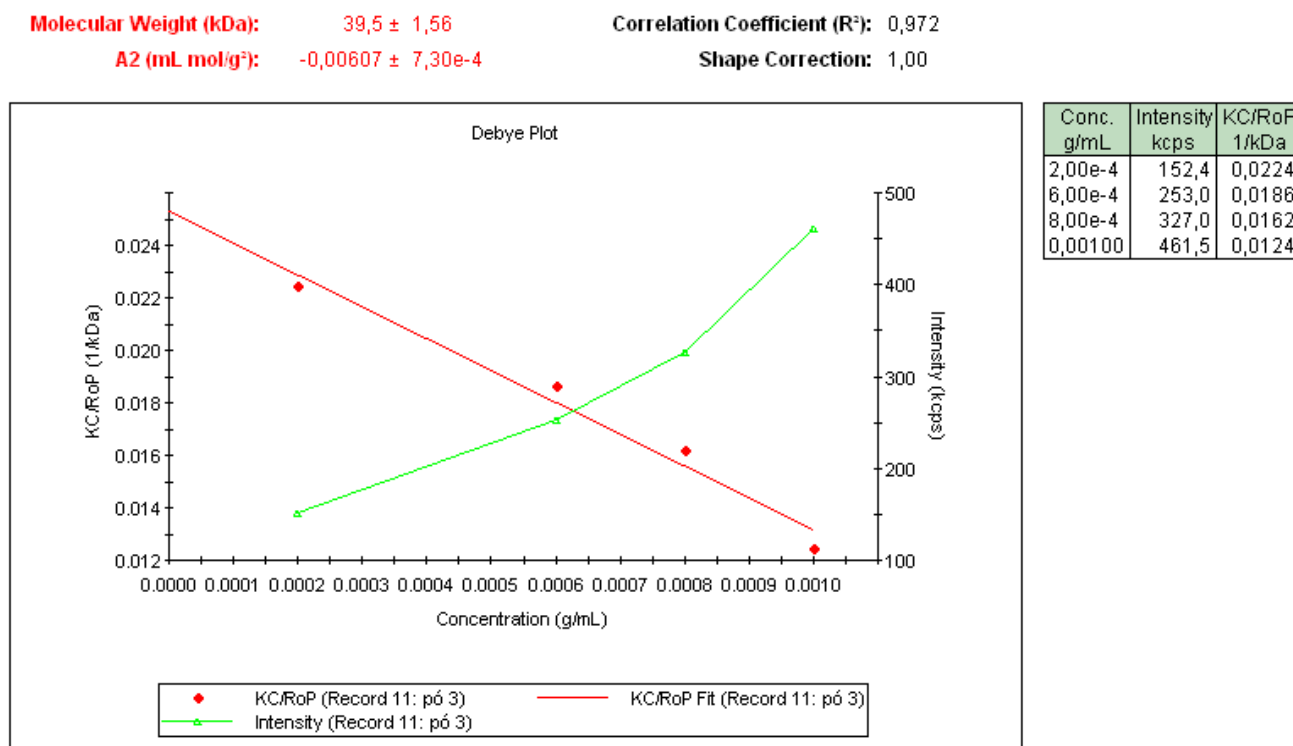
O valor do segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) é determinado pelo coeficiente angular da curva de Debye. Este coeficiente descreve a força de interação entre as partículas do polímero e o solvente ou meio dispersante. Os resultados do ensaio de espalhamento de luz estática podem ser observados nas Figuras 10 e 11.



**Figura 10** - Massa Molar ( $M_w$ ) e 2<sup>nd</sup> Coeficiente Virial ( $A_2$ ) da amostra V-381G.

O valor encontrado para a massa molar ponderal média da amostra V-381 G é igual a  $13.000 \text{ g.mol}^{-1}$  e está muito próximo dos valores reportados na literatura ( $M_w = 15.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ). [63]

Observa-se também que a amostra V-381G apresenta valores do segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) positivos ( $0,0147 \pm 0,00122$ ), indicando que a interação entre polímero e solvente (polímero-solvente) é maior do que entre as moléculas do polímero (polímero-polímero), e deste modo, formam soluções estáveis. [64]



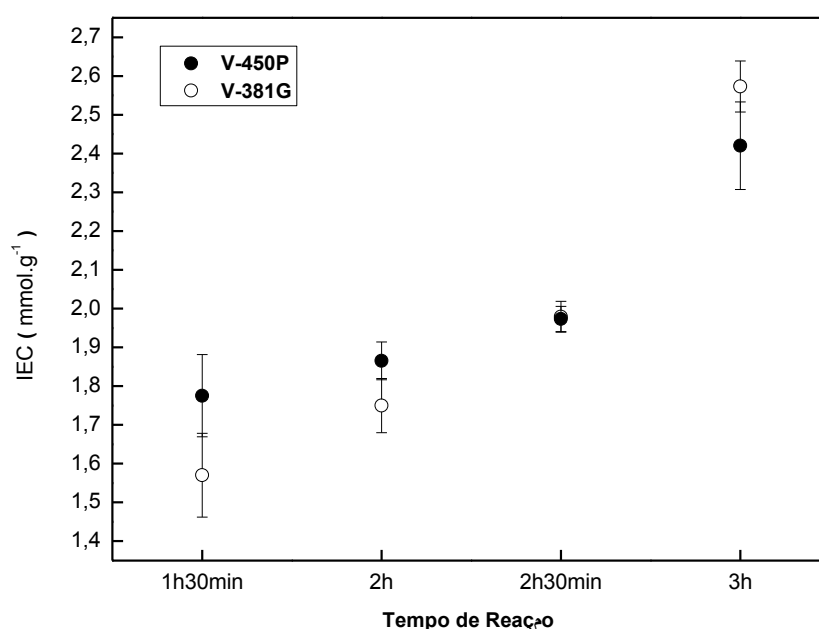
**Figura 11-** Massa Molar ( $M_w$ ) e 2<sup>nd</sup> Coeficiente Virial ( $A_2$ ) da amostra V-450P.

O resultado encontrado para a massa molar ponderal média da amostra V-450P foi  $39.500 \text{ g.mol}^{-1}$ , apresentando-se muito próximo do valor esperado ( $M_w = 38.300 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e em concordância com estudos anteriores. [65] O valor do segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) é negativo ( $-0,00607 \pm 7,30 \cdot 10^{-4}$ ), indicando que a interação polímero-solvente é mais fraca do que entre as cadeias poliméricas; portanto, as moléculas do polímero tendem a formar uma conformação mais enovelada do que a amostra V-381G.

Os valores de coeficiente virial encontrados para o SPEEK V-381G e SPEEK V-450P podem ser explicados devido à diferença de massa molar e distribuição de massa molar, uma vez que estas amostras possuem a mesma composição química. Segundo a literatura [64], as interações entre polímero-solvente decrescem com o aumento de massa molar em qualquer série homóloga. As cadeias poliméricas de baixa massa molar de uma determinada série podem se dissolver infinitamente em um solvente específico, enquanto que aquelas de alta massa molar podem apenas sofrer inchamento. Isto ocorre devido à forte energia de ligação entre as cadeias poliméricas e a maior dificuldade de mobilidade das cadeias conectadas por ligações covalentes. [64]

### 5.1.2 Capacidade de Troca Iônica (IEC)

A capacidade de troca iônica permite avaliar quantitativamente os grupos sulfônicos por unidade de massa presentes na cadeia polimérica, através da troca de prótons dos grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  com os íons  $\text{Na}^+$  da solução. Conforme pode ser observado na Figura 12, os valores de IEC aumentam com o tempo de reação. Este fato ocorre porque quanto maior o tempo de reação maior será a quantidade de grupos sulfônicos enxertados na cadeia polimérica do PEEK; aumentando proporcionalmente o número de cátions no meio. [66]



**Figura 12** – Capacidade de troca iônica (IEC) em função do tempo de reação.

A Tabela 2 apresenta os valores de grau de sulfonação das membranas calculados a partir dos dados de IEC. Assim como o IEC, o grau de sulfonação aumenta com o tempo de reação, atingindo valores de 86 e 90 % para amostras de PEEK V-450P e V-381G, respectivamente, para tempos de reação de 3h.



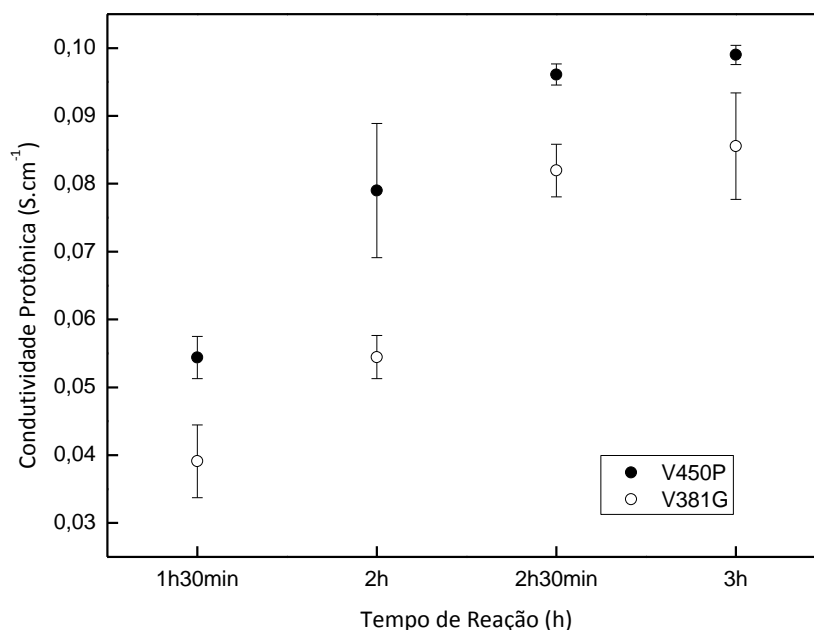
**Tabela 2** – Grau de Sulfonação (GD)

<b>Tempo de Reação</b>	<b>Grau de Sulfonação (%)</b>	
	<b>V-450P</b>	<b>V-381G</b>
1h 30 min	59,0 ± 5,0	52,5 ± 3,5
2h	64,0 ± 1,5	58,0 ± 3,0
2h 30 min	68,0 ± 4,0	67,5 ± 2,12
3 h	87,0 ± 5,0	91,0 ± 1,0

Os valores apresentados estão em concordância com outros estudos [66, 67], entre 1,8 mmol.g<sup>-1</sup> e 2,42 mmol.g<sup>-1</sup> para a amostra V-450P e entre 1,57 mmol.g<sup>-1</sup> e 2,57 mmol.g<sup>-1</sup> para a amostra V-381G, mostrando o comportamento esperado, isto é, do crescimento da capacidade de troca iônica com o tempo de reação. Além disso, pode-se observar que os resultados de IEC das duas amostras apresentam valores muito próximos. Portanto, para verificar se existe uma diferença significativa entre estes valores, realizou-se um teste de diferença entre médias populacionais (teste-t) para dados pareados, com nível de significância de  $\alpha = 0,05$ . O resultado do teste-t comprovou que não existe uma diferença significativa entre os valores de IEC, o que sugere que o número de grupos sulfônicos enxertados na cadeia polimérica, ou seja, o grau sulfonação é independente da massa molar da amostra de partida.

### 5.1.3 Condutividade Protônica

Os valores de condutividade protônica em função do tempo de reação são apresentados na Figura 13. Em geral, para membranas ionoméricas como o SPEEK, a condutividade protônica depende do número de grupos ácidos, uma vez que assim como o IEC, esta propriedade está relacionada com o número de sítios iônicos na cadeia macromolecular do material.



**Figura 13** - Condutividade protônica em função do tempo de reação.

Observa-se na Tabela 3 que a condutividade protônica, em concordância com os demais ensaios, aumenta com o tempo de reação atingindo um valor máximo de 0,1 S.cm<sup>-1</sup> para tempo de 3h.

**Tabela 3** - Valores de Condutividade Protônica.

Tempo de Reação	Condutividade Protônica (S.cm <sup>-1</sup> )	
	V-450P	V-381G
1h 30 min	0,054 ± 0,003	0,040 ± 0,005
2h	0,079 ± 0,009	0,054 ± 0,003
2h 30 min	0,096 ± 0,001	0,082 ± 0,004
3 h	0,100 ± 0,001	0,085 ± 0,008

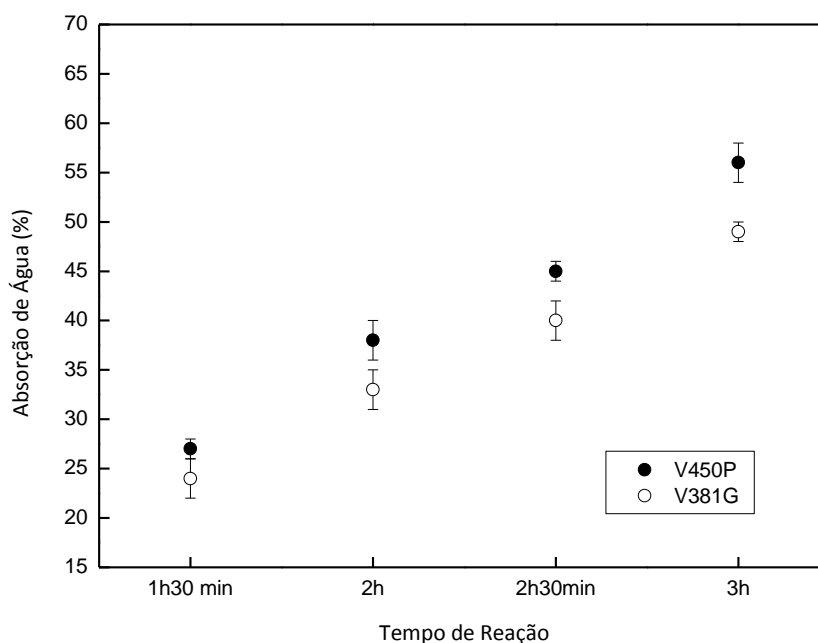
A realização de um teste-t comprovou que existe uma diferença significativa entre os dados de condutividade protônica das duas amostras. Provavelmente esta diferença está relacionada com as massas ponderais médias dos polímeros (V-450P  $M_w = 39.500 \text{ g.mol}^{-1}$ ; V-381G  $M_w = 13.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ), pois o aumento da massa molar

favorece a formação de canais hidrofílicos, nos quais ocorre a difusão de prótons. Segundo, Yong So e colaboradores [68], a condutividade protônica é uma medida da movimentação dos prótons sob a aplicação de um campo elétrico, podendo ser utilizada como um indicador do livre-caminho médio percorrido pelos prótons, de forma que, quanto mais lineares e conectados são os canais hidrofílicos, mais efetivo é o transporte de cargas no material. [68, 69] Baseado nesta afirmação sugere-se que os valores de condutividade protônica encontrados para o SPEEK V-450P e SPEEK V-381G estão relacionados à diferença de morfologia entre as amostras, uma vez que a massa molar do SPEEK V-450P é três vezes maior do que a SPEEK V-381G. Entretanto, é importante destacar que para as amostras de SPEEK, independentemente de sua massa molar, foram atingidos valores de condutividade protônica na faixa de  $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup>, os quais são similares aos reportados na literatura [66, 67] e próximos ao Náfion que é uma membrana comercial utilizada em células a combustíveis.

#### 5.1.4 Absorção de Água

A absorção de água é um fator importante em membranas de condução protônica, pois a geração e o transporte de prótons ocorrem através da dissociação dos grupos ácidos na água. Desta forma, a condutividade protônica está diretamente relacionada com a capacidade da membrana em absorver água. [70]

Como pode ser observado na Figura 14, a absorção de água aumenta proporcionalmente com o tempo de reação, pois com a adição de grupos SO<sub>3</sub>H aumenta-se a polaridade da cadeia polimérica, e desta forma o polímero passa a apresentar um comportamento mais hidrofílico.



**Figura 14** - Absorção de água em função do tempo de reação.

Pode-se observar na Tabela 4 que existe uma diferença significativa nos valores de absorção de água das duas amostras, comprovada estatisticamente por meio de um teste-t ( $\alpha = 0,05$ ). Estes resultados corroboram com os valores encontrados no ensaio de condutividade protônica e podem estar relacionados com a formação dos canais hidrofílicos.

**Tabela 4** - Dados do ensaio de Absorção de Água.

Tempo de Reação	Absorção de Água (m. %)	
	V-450P	V-381G
1h 30 min	27,0 ± 1,0	24,0 ± 2,0
2h	38,0 ± 2,0	33,0 ± 2,0
2h 30 min	45,0 ± 1,0	40,0 ± 2,0
3 h	56,0 ± 2,0	49,0 ± 1,0

O aumento da hidrofiliicidade das cadeias de PEEK com a adição de grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  pode tornar a membrana solúvel em água, dificultando o seu uso em meios aquosos. Desse modo, deve-se encontrar um grau de sulfonação adequado, para atingir um valor de condutividade protônica na faixa de  $10^{-2}$  a  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ , de modo que a

estabilidade térmica, propriedades mecânicas e integridade das membranas sejam mantidas em meios aquosos.

### 5.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR):

A Figura 15 apresenta os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do PEEK e das amostras V-450P e V-381G sulfonadas com mesmo o mesmo tempo de reação.

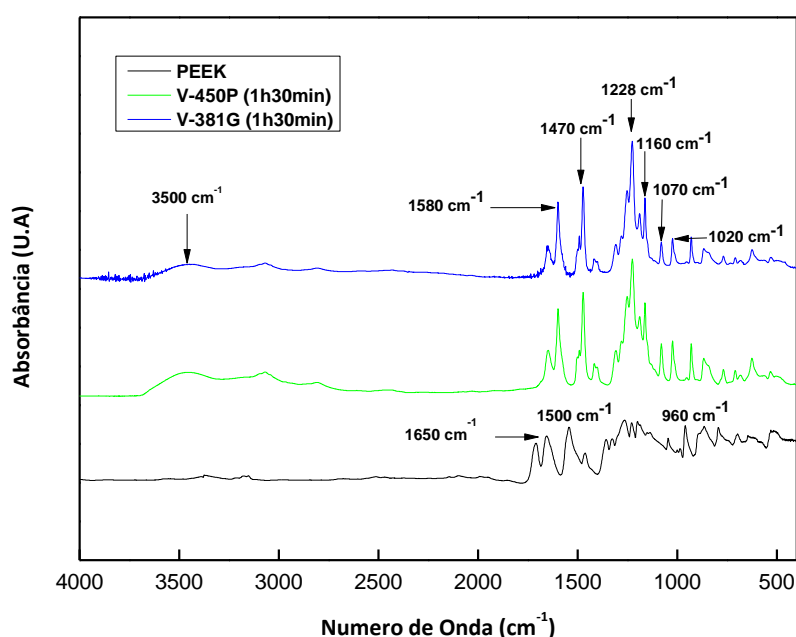


Figura 15 - Espectros de infravermelho do PEEK e PEEK sulfonado

Pode-se observar no espectro correspondente ao PEEK as seguintes bandas de absorção características:  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $960\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento do grupo (C=O),  $1500\text{ cm}^{-1}$  relacionada com a vibração do anel aromático,  $836$  e  $766\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à vibração fora do plano das ligações C-H do anel aromático. [71, 72, 73]

A análise comparativa dos espectros das amostras sulfonadas com o PEEK evidencia o aparecimento de três bandas de absorção em  $1020\text{ cm}^{-1}$  relacionado ao estiramento (S=O), e em  $1070\text{ cm}^{-1}$  e  $1160\text{ cm}^{-1}$  que representam as vibrações simétricas e assimétricas das duas ligações duplas entre o enxofre e os oxigênios (O=S=O), respectivamente. Estas bandas confirmam a presença de grupos ácidos nas amostras de SPEEK e estão de acordo com os dados reportados na literatura. [74, 75]

Observa-se também que ocorre um desdobramento da banda em  $1500\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento C-C do anel aromático, em duas outras bandas de absorção em  $1470\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas à vibração das ligações C-C do anel trissubstituído. A banda em  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento do grupo hidroxila (OH) e aparece devido às ligações de hidrogênio entre o grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  e as moléculas de água absorvidas. [66, 76]

Os espectros das amostras de SPEEK V-450P e V-381G apresentam as mesmas bandas características, indicando que não há diferença na composição química das amostras.

A Figura 16 apresenta os espectros de infravermelho da amostra V-381 G, sulfonada com diferentes tempos de reação. Observando-se o espectro da amostra de SPEEK sulfonada por 3 horas, é possível verificar que as bandas características apresentam maior intensidade. Para comprovar que o grau de sulfonação está aumentando com o tempo de reação realizou-se uma razão entre as bandas em  $1470/1650$  e  $1580/1650$ , as quais estão relacionadas às vibrações dos grupos C=O ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) e vibrações das ligações C-C do anel trissubstituído ( $1470$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ ). A amostra de SPEEK sulfonada por 1 hora e 30 minutos apresentou valores de razão de banda próximos a 1,4 e 1,8, enquanto que para a amostra sulfonada por 3 horas estes valores são de 1,9 e 2,1, comprovando o aumento do grau de sulfonação.

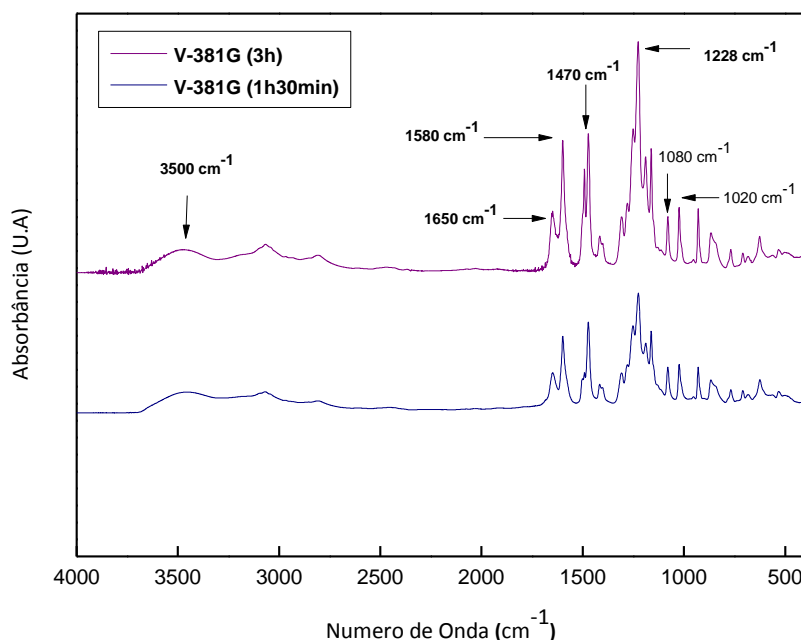


Figura 16 - Espectros de infravermelho da amostra V-381G com diferentes graus de sulfonação.

As novas bandas  $1020\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$  e  $1228\text{ cm}^{-1}$ , são atribuídas ao grupo ácido sulfônico e suas intensidades aumentam proporcionalmente com o grau de sulfonação. [77] O aumento da intensidade das bandas em  $1470\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com a vibração do anel aromático 1,2,4-trissubstituído. [78, 79]

#### 5.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

O PEEK é um polímero termoestável e apresenta apenas um estágio de perda de massa que se inicia em  $550^{\circ}\text{C}$  correspondente a degradação da cadeia polimérica. (Figura 17).

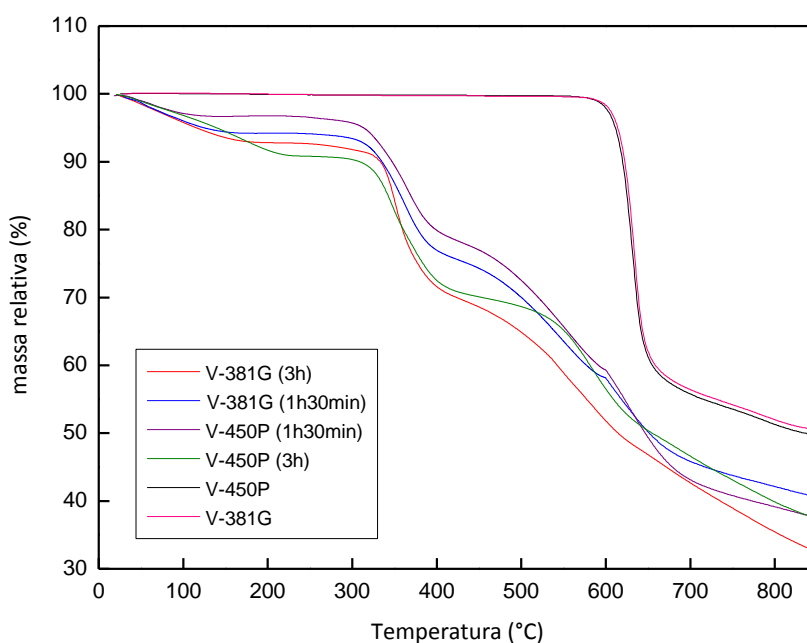


Figura 17 - Termogramas das amostras de PEEK e SPEEK.

O PEEK sulfonado apresenta uma diminuição progressiva da estabilidade térmica com o aumento do grau de sulfonação, pois enquanto o PEEK possui apenas um estágio de perda, referente à degradação da cadeia principal, o SPEEK apresenta dois estágios distintos.

A perda de massa do SPEEK em  $100^{\circ}\text{C}$  ocorre devido à eliminação das moléculas de água absorvidas pelo material. [80] O primeiro estágio de degradação térmica do SPEEK na faixa de temperatura de  $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$  é caracterizado pela eliminação dos grupos sulfônicos. [66, 74, 76, 80] O segundo estágio de degradação térmica é atribuído à decomposição da cadeia polimérica principal e ocorre entre  $500\text{--}$

600 °C. A degradação térmica do SPEEK ocorre em temperaturas inferiores à do PEEK devido à degradação catalítica da cadeia polimérica causada pela eliminação dos grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ . [76]

A análise de TGA tem sido utilizada para estimar o grau de sulfonação do SPEEK, através da suposição de que o primeiro estágio de degradação térmica é causado inteiramente pela eliminação dos grupos sulfônicos. Os resultados da Tabela 5 mostram que os valores de grau de sulfonação (GS) obtidos por TGA são comparáveis aos valores calculados através do ensaio de IEC e a estabilidade térmica do SPEEK é independente da massa molar. [81]

Tabela 5 - Dados de grau de sulfonação obtidos por TGA e IEC.

Amostras		TGA			IEC
		GS (%)	$\text{H}_2\text{O}$ (% m/m)	$\text{SO}_3\text{H}$ (m/m %)	GS (%)
<b>V-450P</b>	1h30min	68	4	16	$59,0 \pm 5,0$
	3h	91	10	20	$87,0 \pm 5,0$
<b>V-381G</b>	1h30min	68	6	16	$52,5 \pm 3,5$
	3h	98	8	22	$91,0 \pm 1,0$

Observa-se também que a perda de massa correspondente à liberação de moléculas de água aumenta com grau de sulfonação, comprovando os comentários anteriores sobre a hidrofiliabilidade das membranas.

#### 5.1.7 Propriedades Dinâmico-Mecânicas

O comportamento viscoelástico das membranas de SPEEK V450P e V381G foi analisado a partir do ensaio dinâmico-mecânico, sendo obtidas curvas de módulo de armazenamento e tangente de perda em função da temperatura. A partir destas curvas é possível relacionar as propriedades macroscópicas com os fenômenos associados a mudanças conformacionais geradas a partir de rearranjos moleculares. Quando um polímero é submetido a ensaio cíclico, o módulo de elasticidade assume um comportamento complexo ( $E^*$ ), resultante da soma vetorial das componentes elástica



(módulo de armazenamento) e plástica (módulo de perda ou de dissipação viscosa), ou seja,  $E^* = E' + iE''$ . A razão entre as componentes elástica e plástica é denominada de tangente de perda ou de dissipação viscosa, isto é,  $\tan \delta = E''/E'$ .

A Figura 18 mostra a variação do logaritmo do módulo de armazenamento em função da temperatura para as amostras de SPEEK V450P e V381G com grau de sulfonação de 55%. As membranas de SPEEK apresentam uma súbita queda no módulo de armazenamento o que corresponde à relaxação  $\alpha_a$ , isto é, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), referente a movimentação de segmentos da cadeia polimérica da fase amorfa.

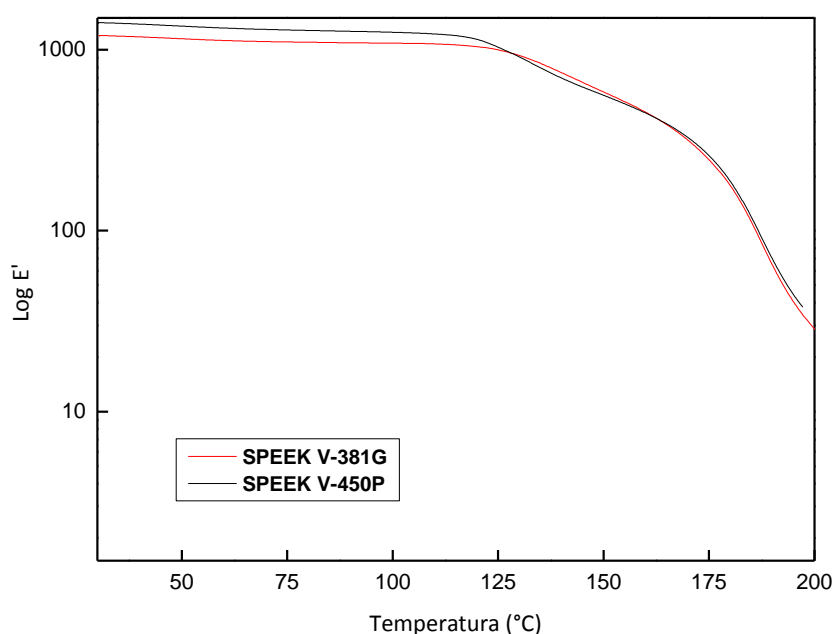


Figura 18– Módulo de armazenamento em função da temperatura para SPEEK com grau de sulfonação de 55%.

As  $T_g$ 's destes polímeros podem ser melhores identificadas na curva de tangente de perda ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura (Figura 19). As amostras de SPEEK V450P e V381G apresentaram dois picos máximos de  $\tan \delta_{\text{máx}}$ , o primeiro na proximidade de 143 e 132°C (1 e 1'), respectivamente, é atribuído a relaxação de segmentos da fase amorfa (Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )). O segundo pico em 189°C (2 e 2') observado para os dois polímeros, pode ser atribuído a formação de ligação cruzada entre as cadeia polimérica. [82] A diferença encontrada para os valores de  $T_g$  ( $\tan \delta_{\text{máx}}$  1 e 1') das membranas de SPEEK pode ser atribuída à absorção de água que atua como agente plastificante, aumentando a mobilidade da cadeia polimérica e reduzindo o

módulo de elasticidade do material polimérico. Portanto, o SPEEK V450P que possui maior absorção de água apresentará menor temperatura de transição vítrea e maior intensidade do amortecimento ( $\tan \delta_{\text{máx}}$ ) do que o SPEEK V381G. Os valores de  $E'$  e  $\tan \delta_{\text{máx}}$  encontrados neste trabalho para as amostras de SPEEK V381G e V485P são similares aos reportados por Sgreccia et. al. [82]

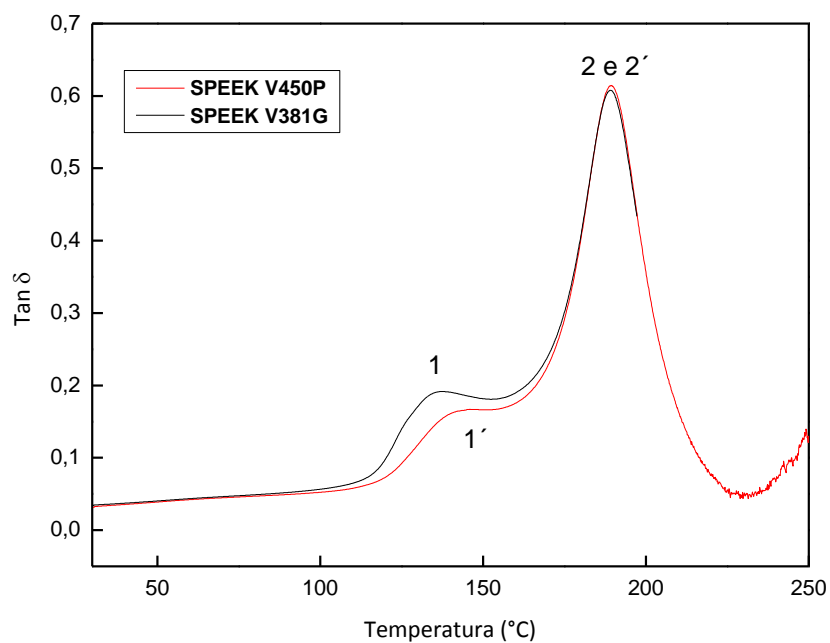


Figura 19 – Tangente de perda em função da temperatura para SPEEK com grau de sulfonação de 55%.

## 5.2 Estudo das propriedades físico-químicas de compósitos poliméricos de SPEEK-Ni.P

Esta etapa do trabalho corresponde a avaliação das propriedades físico-químicas de membranas híbridas metal-polímero, constituídas por uma matriz de SPEEK e partículas sub-micrométricas de Ni.P. Estes compósitos foram obtidos através da adição das partículas em uma solução contendo o polímero sulfonado e subsequente formação do filme.

Dentre as membranas estudadas anteriormente, a amostra V-381G, com tempo de reação de 1 hora e 30 minutos foi utilizada como matriz para todos os compósitos por combinar excelentes propriedades mecânicas com valores adequados de condutividade protônica ( $4.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ), capacidade de troca iônica ( $1,57 \text{ mmol.g}^{-1}$ ), e grau de sulfonação ( $52,50 \pm 3,53$ ).

Para a síntese das partículas de Ni.P foi utilizado o método de redução auto-catalítica (*electroless*) reportado por Bernardi e colaboradores. [50, 58]. As partículas obtidas através desta rota sintética apresentam composição química de aproximadamente 8 m.% de P e constituem uma classe especialmente interessante para a utilização em compósitos poliméricos, pois como são formadas sobre máscaras vesiculares, apresentam uma casca esférica (280 nm de diâmetro), e interior oco, de modo que a densidade é reduzida ( $3,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ) em comparação com seus homólogos sólidos ( $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ). A presença de fósforo na liga reduz a condutividade elétrica em relação ao níquel puro ( $14.10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ ), entretanto, confere ao material estabilidade química.[58]

Na sequência serão apresentados os resultados de capacidade de troca iônica, condutividade protônica, absorção de água, análise termogravimétrica, condutividade elétrica e microscopia eletrônica de varredura.

### 5.2.1 Capacidade de Troca Iônica

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos no ensaio de capacidade de troca iônica (IEC) das membranas híbridas SPEEK-Ni.P. Nota-se que o aumento da concentração não afeta significativamente a capacidade de troca de íons da matriz polimérica. Alguns resultados apresentam um erro significativo, que pode ter sido

gerado durante o procedimento experimental. Estes dados indicam que as partículas de Ni.P não interferem na capacidade da matriz de SPEEK trocar prótons.

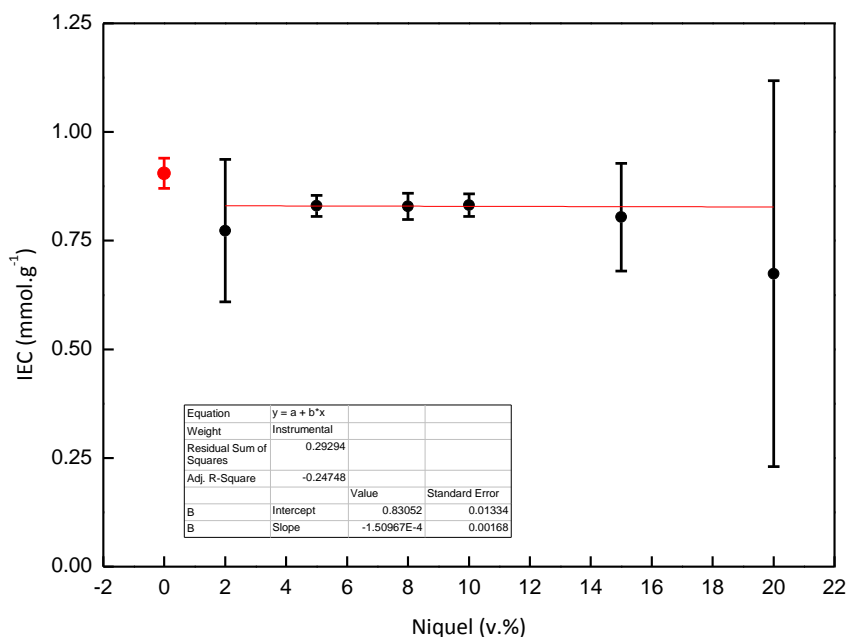


Figura 20– Resultados do ensaio de IEC das amostras de SPEEK-Ni.P.

Comparando-se os resultados de capacidade de troca iônica (IEC) dos compósitos com os obtidos anteriormente para o SPEEK puro, observa-se uma diferença de aproximadamente uma ordem de grandeza, que pode estar relacionada à forma ou processamento destes materiais quando foram submetidos aos ensaios de IEC.

Para os compósitos, o ensaio de capacidade de troca iônica foi realizado a partir de membranas, enquanto que para o SPEEK puro utilizaram-se grânulos. No caso de membranas, a capacidade de troca é reduzida, pois a área da superfície da membrana é menor do que a dos grânulos, dificultando a difusão da solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) por entre as cadeias poliméricas, reduzindo assim a troca dos íons  $H^+$  pelos íons de  $Na^+$ . Outro fator que também pode estar contribuindo para a diminuição do número e a mobilidade dos prótons da matriz do compósito em relação ao SPEEK puro é a presença de solvente absorvido na membrana [83, 84].

Segundo Robertson e colaboradores [84], os grupos do ácido sulfônico do SPEEK, responsáveis pela transferência de cargas no polímero, podem formar fortes ligações de hidrogênio com certos solventes como o N,N-Dimetil Acetamida (DMAc) e o Dimetil Formamida (DMF). (Figura 21) Isto pode afetar significativamente a

capacidade de troca iônica, uma vez que estas ligações provocam uma redução no número de portadores de carga e na mobilidade dos prótons. [84]

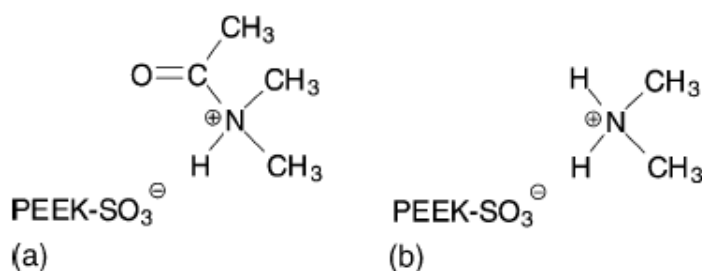


Figura 21 – Interações do SPEEK com (a) DMAc e (b) DMF. [85]

### 5.2.2 Condutividade Protônica

Os resultados de condutividade protônica estão em concordância com os resultados de IEC, uma vez que, os valores não são afetados pela adição de Ni.P na matriz, como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados do ensaio de Condutividade Protônica.

Níquel (v.%)	Condutividade Protônica (S.cm <sup>-1</sup> )
0	$3,39.10^{-2} \pm 0,005$
2	$3,37. 10^{-2} \pm 0,014$
5	$3,32. 10^{-2} \pm 0,004$
8	$3,37. 10^{-2} \pm 0,001$
10	$3,31. 10^{-2} \pm 0,006$
15	$3,62. 10^{-2} \pm 0,050$
20	$2,08. 10^{-2} \pm 0,007$

Esse resultado é muito interessante, pois o objetivo deste trabalho foi preparar um compósito híbrido metal-polímero contendo uma quantidade suficiente do

componente metálico para promover a condução de elétrons sem afetar a condutividade protônica da matriz.

Geralmente, os trabalhos encontrados na literatura sobre condução mista utilizam polímeros intrinsecamente condutores (PIC) para promover a condução de elétrons no material e apresentam uma grande dificuldade em combinar condutividade elétrica e protônica, pois os agentes dopantes do polímero intrinsecamente condutor provocam a desprotonação da matriz. [85, 86]

Estes resultados de condutividade protônica também se encontram próximos dos valores requeridos para a utilização em membranas de condução mista ( $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ), segundo os trabalhos de T. Norby e colaboradores. [37]

### 5.2.3 Absorção de água

Neste ensaio, estudou-se o efeito da adição das partículas submicrométricas de Ni.P na absorção de água de membranas de SPEEK. Para tanto, foram utilizadas membranas de SPEEK com grau de sulfonação constante ( $GS = 52,50 \pm 3,53$ ), variando-se a proporção volumétrica de Ni.P na matriz entre 0 a 20 v.%.

Através dos resultados apresentados na Figura 22, pode-se verificar que o aumento da quantidade volumétrica de partículas de Ni.P de 0 a 20 v.% provoca uma diminuição da absorção de água de 24 para 10%.

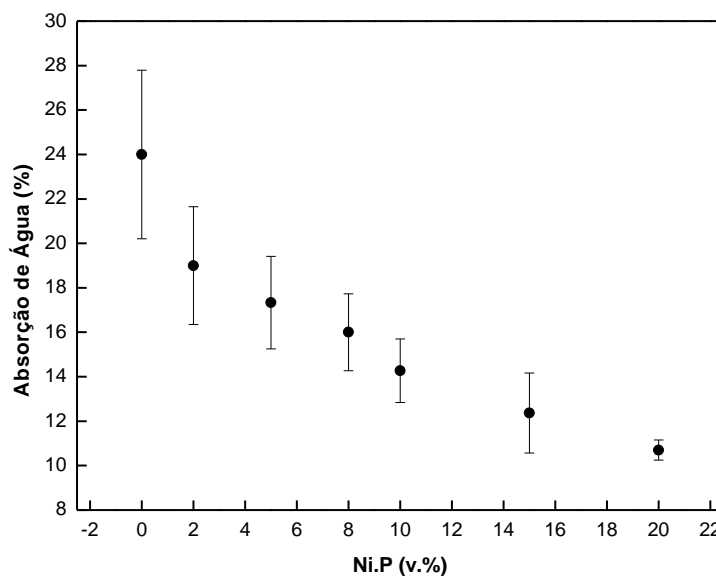


Figura 22 – Absorção de água (%) em função da quantidade volumétrica de Ni.P.

Normalmente, partículas inorgânicas contendo fósforo são hidrofílicas, uma vez que este elemento interage com as moléculas de água formando ligações P-OH. [87, 88, 89] Entretanto, no caso das partículas submicrométricas de Ni.P utilizadas neste trabalho isso não ocorre, pois os átomos de fósforo encontram-se nos interstícios da matriz de níquel, atuando como átomos hospedeiros, e predominando as propriedades da matriz metálica, isto é, as partículas de Ni.P apresentam baixa absorção de água.[58]

Desta forma, a absorção de água no compósito SPEEK-Ni.P ocorre devido à interação dos grupos sulfônicos do SPEEK com as moléculas de água, de modo que a diminuição dos valores de absorção de água com a adição de partículas Ni.P está relacionada à redução do volume de SPEEK na matriz. A Tabela 7 relaciona os valores de absorção de água proporcionais ao volume de SPEEK na matriz com os valores obtidos experimentalmente.

Tabela 7 - Valores teóricos e experimentais de absorção de água.

Níquel (v.%)	Absorção de Água (%)	
	Valores Teóricos	Valores Experimentais
0	24,0	24,0 ± 1,8
2	23,5	19,0 ± 2,6
5	22,8	17,3 ± 2,0
8	22,0	16,0 ± 1,7
10	21,6	14,3 ± 1,4
15	20,4	12,4 ± 1,8
20	19,2	10,7 ± 0,5

Observa-se que os valores experimentais são menores do que os valores esperados para as proporções volumétricas de SPEEK. Esta diferença pode ser explicada devido à formação de agregados das partículas como consequência do aumento da quantidade de Ni.P no material. Estes agregados inorgânicos podem causar a obstrução dos canais hidrofílicos, dificultando a difusão das moléculas de água na membrana polimérica.

#### 5.2.4 Análise Termogravimétrica

Uma alternativa utilizada para aumentar a estabilidade térmica e propriedades mecânicas de polímeros de condução protônica é incorporar partículas inorgânicas, que atuam como uma restrição à movimentação molecular, mantendo a condutividade protônica do polímero puro. [91] Como pode ser observado na Figura 23, a adição das partículas de Ni.P no SPEEK modifica de forma significativa o comportamento térmico do polímero. De acordo com os termogramas anteriores, o SPEEK apresenta dois estágios de degradação térmica, que ocorrem nas temperaturas de 300-400°C e 500-600°C, e correspondem a eliminação de grupos sulfônicos e a degradação da cadeia principal, respectivamente. Entretanto, após a adição das partículas de níquel, os termogramas passam a apresentar apenas um estágio de degradação térmica, que ocorre entre 400-500°C.

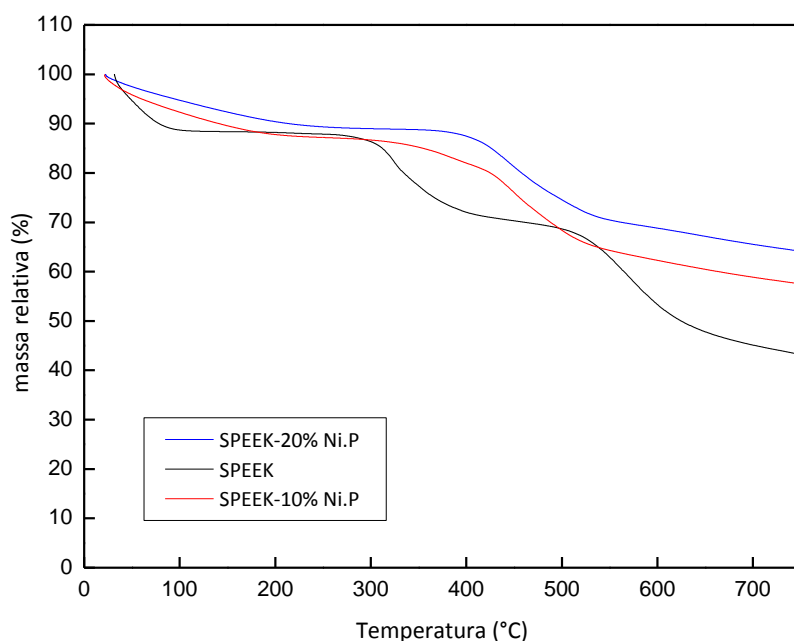


Figura 23 – Termogramas das amostras de SPEEK-Ni.P com diferentes concentrações de Ni.P.

Os dados obtidos através dos termogramas e apresentados na Tabela 8 indicam que a perda de massa no primeiro estágio de degradação térmica de SPEEK é muito próxima da perda de massa observada nos termogramas dos compósitos. Esta é uma evidência que a adição das partículas de Ni.P está aumentando a temperatura de eliminação dos grupos sulfônicos em aproximadamente 100°C.



Tabela 8 – Informações da Análise Termogravimétrica (TGA).

Amostra	H <sub>2</sub> O (%)	SO <sub>3</sub> H (%)	GS (%)	Resíduos (%)
SPEEK	12	16	72	43
Ni.P (v. 10%)	13	15	66	57
Ni.P (v. 20%)	10	13	60	64

Contudo, através das derivadas das curvas de massa relativa é possível verificar que a degradação térmica da cadeia principal do compósito ocorre a temperaturas menores do que o SPEEK. (Figura 24)

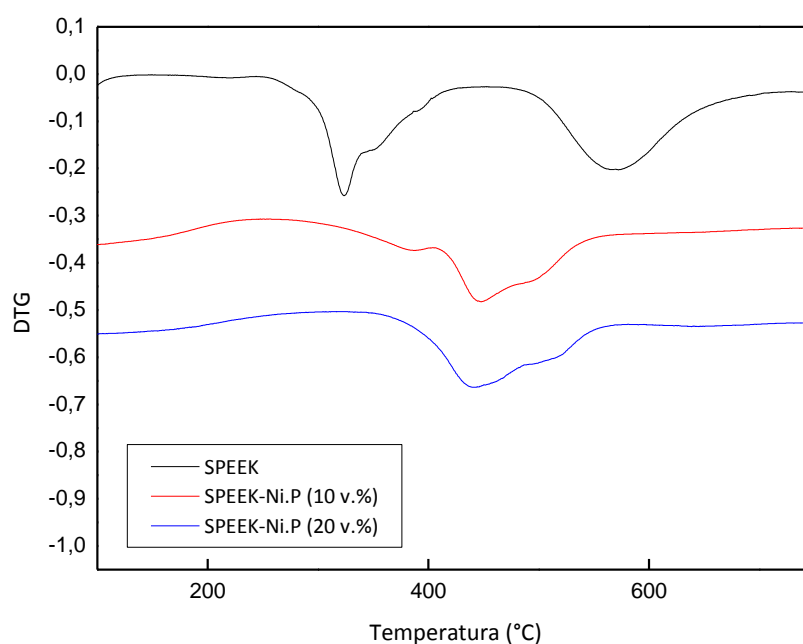


Figura 24 – Derivadas dos termogramas do SPEEK e SPEEK-Ni.P.

Os polímeros sulfonados apresentam diferentes tipos de interações: interações de London entre as cadeias, dipolo-dipolo entre os grupos sulfônicos e a carbonila, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas entre os grupos ácidos sulfônicos. A natureza e a quantidade destas interações determinam a conformação molecular e exercem um papel fundamental nas propriedades do polímero e no comportamento do material. [92] Conseqüentemente, a adição de uma segunda fase na matriz de SPEEK

pode gerar interações específicas entre a cadeia polimérica, modificando os domínios hidrofílicos/hidrofóbicos e a estabilidade térmica do material. [91]

Entretanto, como a análise termogravimétrica não fornece informações sobre as interações químicas existentes no material, seria necessário um estudo mais aprofundado, utilizando outras técnicas de análise, para determinar as interações que ocorrem entre as partículas e matriz, e qual a contribuição destas interações para a modificação das propriedades térmicas do SPEEK.

### 5.2.5 Condutividade Elétrica e Microscopia Eletrônica de Varredura

Para as medidas de condutividade elétrica foram confeccionadas 5 membranas para cada fração volumétrica de 0,5, 1, 2, 5, 8, 10, 15, 20 v. % de Ni.P. As primeiras três membranas de cada composição apresentaram excelentes resultados de condutividade elétrica, como pode ser observado na figura 25.

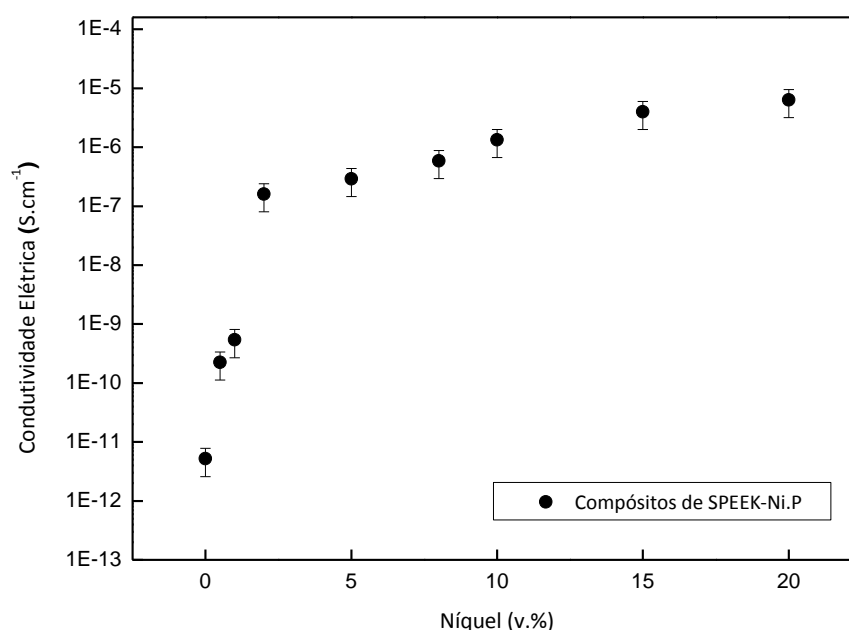


Figura 25 – Condutividade elétrica das membranas de SPEEK-Ni.P em função da concentração volumétrica de partículas.

Estes resultados estão de acordo com outros trabalhos envolvendo partículas com dimensões na ordem nanômetros [93, 94], nos quais é possível notar que a incorporação de 5% de fração volumétrica de partículas condutoras na matriz do polímero isolante, observa-se um aumento na condutividade elétrica do composto de 5

ordens de grandeza. Esse aumento de condutividade elétrica pode ser explicado a partir da modificação da morfologia do material. É importante destacar que foram realizadas medidas de condutividade elétrica padrão quatro pontas para os dois lados de cada membrana e os resultados encontrados mostraram que não há diferença significativa na condutividade elétrica para ambos os lados do material compósito.

Como o SPEEK é um polímero polar, acreditava-se que os grupos sulfônicos enxertados na cadeia deste polímero poderiam interagir com as partículas de Ni.P, estabilizando-as e contribuindo assim para a dispersão e distribuição na matriz polimérica. [95] Entretanto, como pode ser observado na Figura 26, as partículas de Ni.P tendem a formar aglomerados. Isto significa que a afinidade entre as partículas é maior do que a afinidade com a matriz, gerando uma distribuição e dispersão não uniforme.

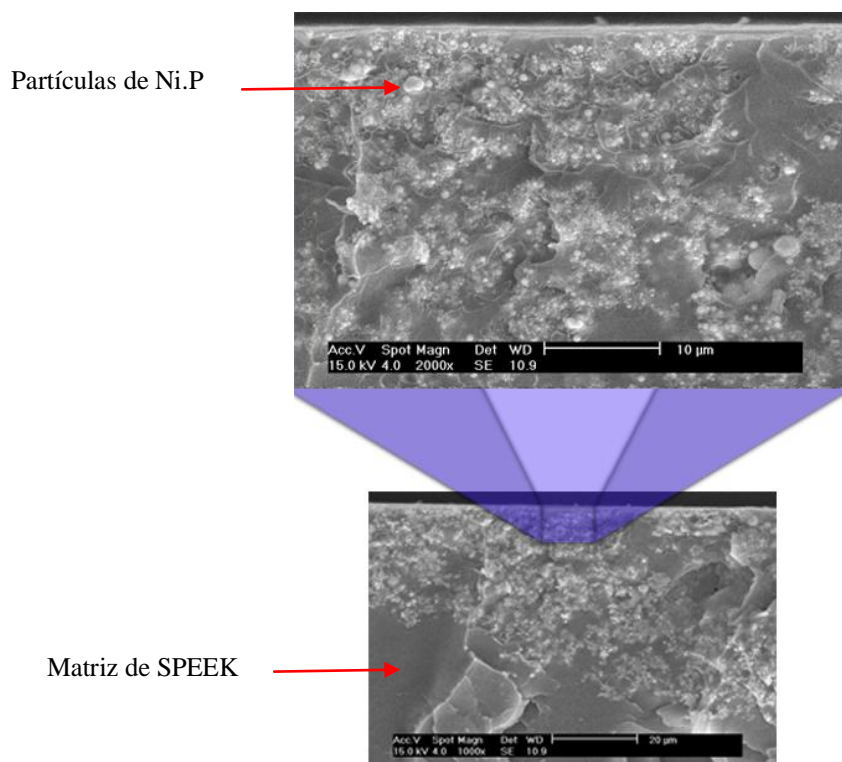


Figura 26 – Morfologia de uma amostra de SPEEK – Ni.P (15 v.%).

A dispersão e distribuição das partículas condutoras é um dos fatores que determina a condutividade elétrica do material compósito. Segundo M. Narkis e colaboradores, para atingir maiores valores de condutividade elétrica, o compósito deve apresentar uma morfologia constituída por partículas de material condutor distribuídas

na matriz de maneira a formar caminhos condutores que facilitam o transporte de elétrons, como apresenta a Figura 27. [96]

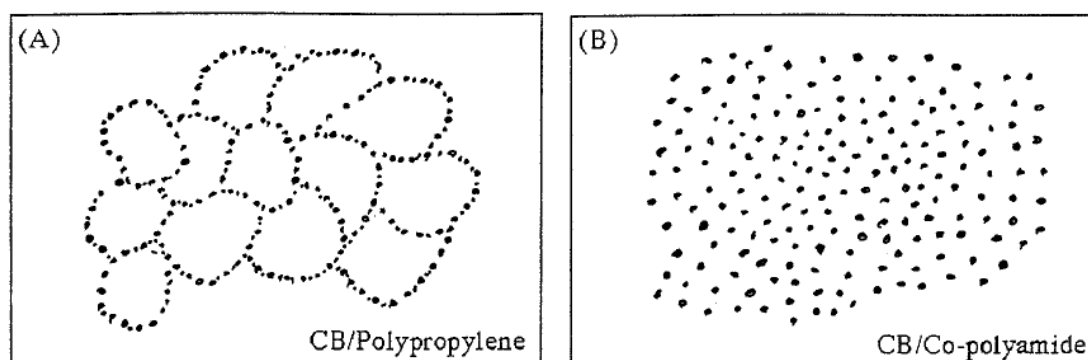


Figura 27 – Representação esquemática de partículas (a) segregadas e (b) uniformemente distribuídas. [96]

A Figura 28 apresenta as micrografias da superfície de fratura das amostras de SPEEK.Ni.P, onde pode-se observar a presença de domínios globulares com coloração cinza claro, correspondentes as partículas de Ni.P e regiões escuras correspondentes a matriz de SPEEK. Existe uma tendência de ocorrer a sedimentação das partículas durante o processo de secagem, devido a diferença de densidade do SPEEK ( $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ) e das partículas de Ni.P ( $3,2 \text{ g. cm}^{-3}$ ). Apesar desta tendência, com o aumento da concentração de Ni.P, é possível observar partículas em toda a seção transversal das membranas, garantindo que a condutividade elétrica seja da mesma ordem de grandeza para os dois lados da membrana polimérica.

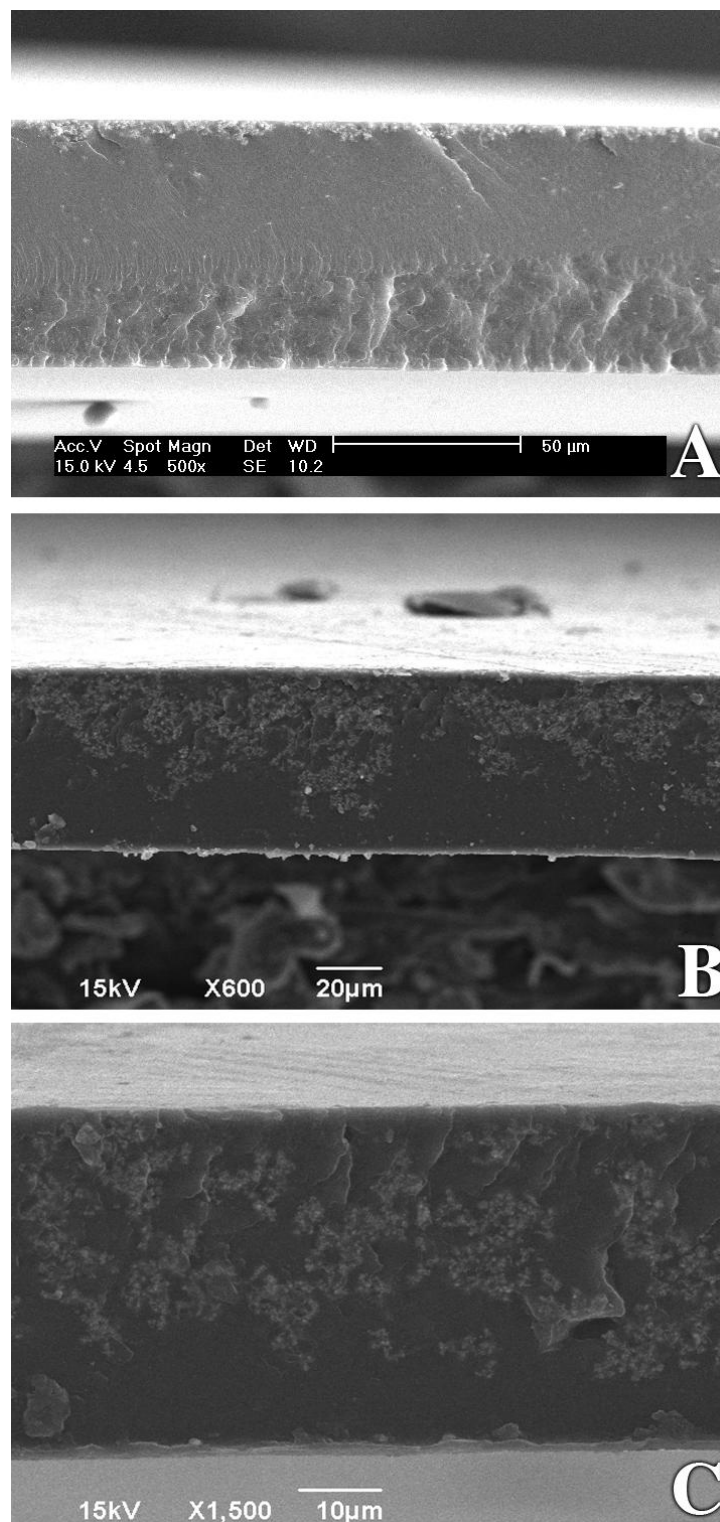


Figura 28 – Micrografias da seção transversal das amostras de SPEEK-Ni.P com concentrações de: (a) 2 v.% Ni.P, (b) 10 v.% Ni.P, (c) 15 v. % Ni.P.

Entretanto, as duas últimas amostras dos compósitos de cada composição de Ni.P apresentaram uma diferença de condutividade elétrica de até três ordens de grandeza entre a superfície da membrana em contato com a placa de Petri (Lado A) e a superfície onde ocorre a evaporação do solvente (Lado B), conforme pode ser observado na Figura 29.

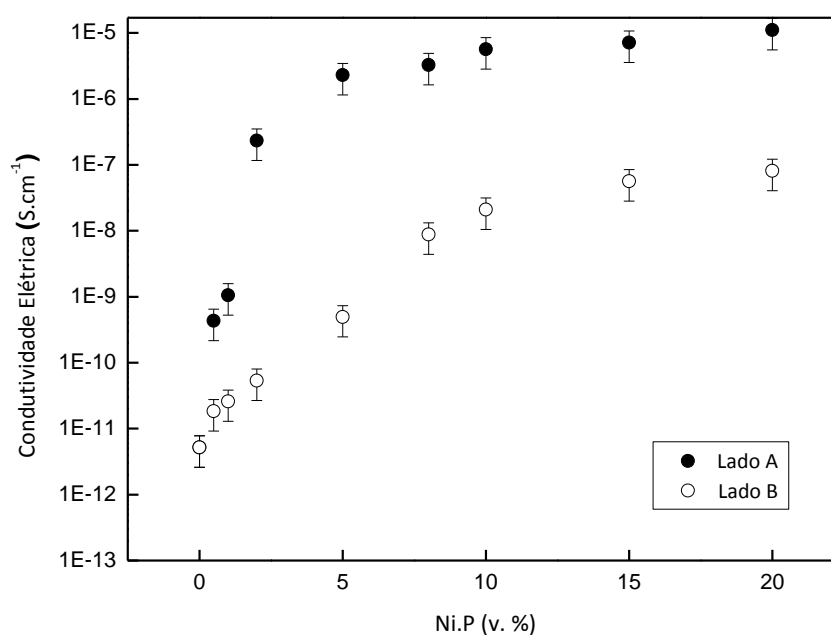
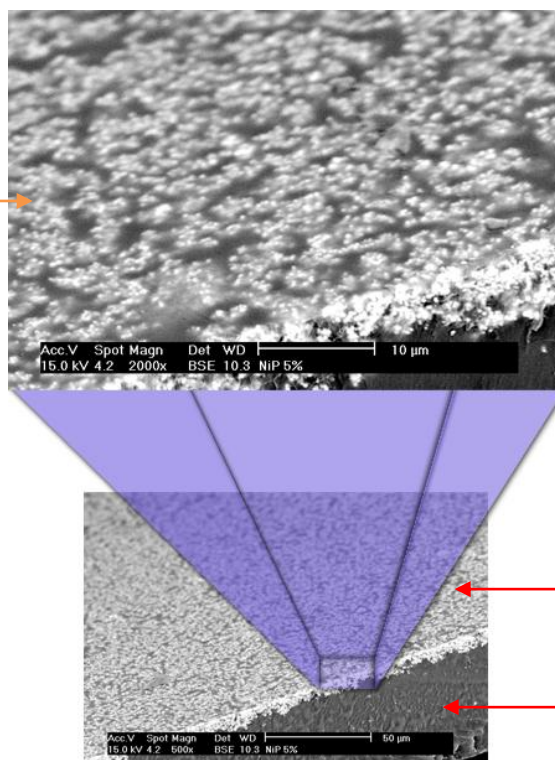


Figura 29 – Condutividade elétrica das membranas de SPEEK-Ni.P em função da concentração volumétrica das partículas.

Estes resultados também são atribuídos a distribuição de partículas na membrana, pois como mostra a Figura 30, ocorreu uma segregação de partículas muito mais intensa do que observado nas primeiras amostras, fazendo com que as mesmas estivessem localizadas apenas na superfície em contato com a placa de Petri (Lado A).

Partículas de Ni.P



Partículas de Ni.P na superfície da membrana

Matriz de SPEEK

Figura 30 – Segregação das partículas em membrana de SPEEK-Ni.P (v. 5%).

Dessa forma, a superfície da membrana possui um número de partículas de Ni.P suficiente para formar os caminhos condutores, alcançando valores de condutividade semelhantes aos encontrados anteriormente. Enquanto isso, a superfície oposta apresenta um comportamento isolante.

A Figura 31 apresenta as micrografias da seção transversal de amostras de SPEEK-Ni.P nas quais ocorreu a segregação das partículas. Através das micrografias é possível verificar a formação de domínios cinza claro referentes às partículas segregadas de Ni.P, contrastando com as regiões cinza escuro correspondentes a matriz de SPEEK.

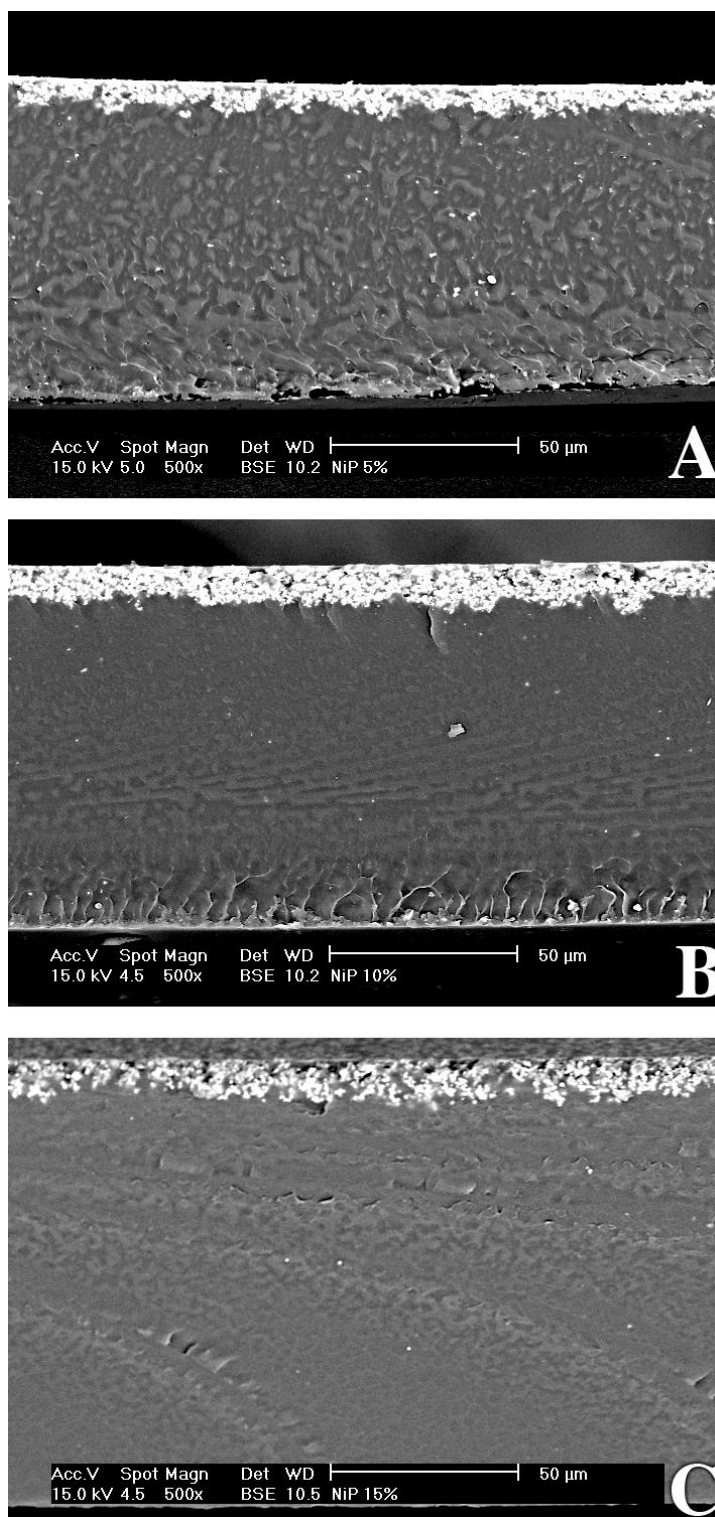


Figura 31 – Micrografias da seção transversal das amostras de SPEEK-Ni.P com concentrações de: (a) 5 v.% Ni.P, (b) 10 v.% Ni.P, (c) 15 v. % Ni.P.

A obtenção de resultados tão distintos demonstra a grande dificuldade de produção destas membranas, devido à taxa de evaporação do solvente e a baixa interação entre as partículas de Ni.P com a matriz polimérica. O SPEEK é solúvel em solventes polares, Dimetil Acetamida (DMAc), Dimetilsulfóxido (DMSO) e Dimetilformamida (DMF), que apresentam pontos de ebulição superiores a 70°C. Além



disso, para garantir a homogeneidade do filme polimérico e evitar a formação de bolhas ou rachaduras, a taxa de evaporação deve ser lenta e constante, sendo que o processo de secagem a vácuo leva aproximadamente 72 horas. Neste período, devido à diferença de densidade dos materiais, baixa viscosidade do polímero em solução e a baixa interação entre a fase dispersa e matriz, ocorre à segregação das partículas.

No entanto, é difícil explicar o que pode ter provocado uma separação de fase tão intensa, sendo que o mesmo procedimento foi utilizado para a confecção de todas as membranas.

Uma solução apropriada para tornar o sistema mais estável é a funcionalização das partículas. A funcionalização, nada mais é do que a incorporação de grupos funcionais como o  $-SH$ ,  $-CN$ ,  $-NH_2$ , na superfície das partículas a fim de promover uma ligação entre as partículas e a matriz, evitando a formação de agregados. [97] Entretanto, este tratamento pode comprometer a condutividade elétrica e protônica do material.

Outra possibilidade seria a escolha de uma matriz solúvel em solventes de baixo ponto de ebulição, de modo que a formação do filme ocorresse em um curto período, evitando assim a segregação das partículas.

## 6. CONCLUSÕES

- Membranas de SPEEK foram obtidas a partir da sulfonação de duas séries de PEEK comerciais, com massas molares ponderais médias de  $39.300 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $13.000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Os resultados apresentados neste trabalho indicam que o tempo de reação influencia diretamente nas propriedades finais das membranas, sendo um parâmetro a ser considerado para que em concordância com o grau de sulfonação viabilizem a utilização de SPEEK como membranas de condução protônica.
- A partir dos resultados encontrados neste trabalho pode-se concluir que a massa molar não influencia nos valores de capacidade de troca iônica (IEC) e estabilidade térmica dos polímeros estudados. Entretanto, este parâmetro é relevante nos valores de condutividade protônica, absorção de água e propriedades dinâmico-mecânicas.
- Os resultados apresentados para os compósitos de SPEEK/Ni.P indicaram que a incorporação de Ni.P na matriz de SPEEK não altera a capacidade de troca iônica e condutividade protônica do SPEEK puro. A adição de pequenas concentrações de partículas condutoras promove um aumento de até 7 ordens de grandeza na condutividade elétrica em relação ao SPEEK puro. O compósito desenvolvido neste trabalho apresentou excelentes resultados, uma vez que foi possível obter uma membrana com condutividade protônica de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  e elétrica de  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . Apesar destes resultados promissores, conclui-se que é necessário aprimorar o método de confecção das membranas de SPEEK-Ni.P, uma vez que, foi observada elevada tendência de segregação das partículas, assim como diferenças de morfologia entre as membranas.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar uma análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) nos compósitos de Ni.P para verificar as interações entre as partículas e a matriz.
- Verificar a influência das partículas de Ni.P nas propriedades viscoelásticas do polímero através de um ensaio dinâmico-mecânico (DMA).
- Estudar as propriedades catalíticas e de permeação de gases dos compósitos.
- Investigar o efeito do envelhecimento térmico e elétrico na morfologia e distribuição das partículas de Ni.P na matriz de SPEEK.
- Modificar as partículas de Ni.P por meio de um tratamento superficial de modo a melhorar a interação com a matriz polimérica.
- Aprimorar os parâmetros de processamento das membranas SPEEK-Ni.P.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Javaid, *Membranes for solubility-based gas separation applications*, **Chemical Engineering Journal**, 112 (2005) 219–226.
- [2] R.Y.M. Huang, P. Shao, C.M. Burns, X. Feng, *Sulfonation of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK): Kinetic Study and Characterization*, **Journal of Applied Polymer Science**, 82 (2001) 2651 – 2660.
- [3] S. Kaliaguine, S.D. Mikhailenko, K.P. Wang, P. Xing, G. Robertson, M. Guiver, *Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application*, **Catalysis Today**, 82 (2003) 213–222.
- [4] J. Roeder, H. Silva, S. P. Nunes, A.T.N. Pires, *Mixed conductive blends of SPEEK/PANI*, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1411 – 1417.
- [5] K. Prehn, R. Adelung, M. Heinen, S. P. Nunes, K. Schulte, *Catalytically active CNT–polymer-membrane assemblies: From synthesis to application*, **Journal of Membrane Science**, 321 (2008) 123–130.
- [6] A.S. Korchev, M.J. Bozack, B.L. Slaten, G. Mills, *Polymer-Initiated Photogeneration of Silver Nanoparticles in SPEEK/PVA Films: Direct Metal Photopatterning*, **Journal of the American Chemical Society**, 126 (2004), 10-11.
- [7] J. Macanás, J. Parrondo, M. Muñoz, S. Alegret, F. Mijangos, D. N. Muraviev, *Preparation and characterisation of metal–polymer nanocomposite membranes for electrochemical applications*, **Physica Status Solidi**, 204 (2007) 1699–1705.
- [8] A.L. Zydney, L.J. Zeman, *Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications*; (1996) New York: CRC.
- [9] P. Pandey, R.S. Chauhan, *Membranes for gas separation*, **Progress in Polymer Science**, 26 (2001) 853 -893.

- [10] M. Freemantle, *Membranes for gas separation*, **Chemical and Engineering News**, 83 (2005) 49.
- [11] I.F.J. Vankelecom, K.A.L. Vercruysse, P.E. Neys, D.W.A. Tas, K.B.M. Janssen, P.P. Knops-Gerrits, P.A. Jacobs, *Novel catalytic membranes for selective reactions*, **Topics Catalysis**, 5 (1998) 125.
- [12] J. C. Salamone, **Polymeric Materials Encyclopedia**, Editora CRC, Volume 6, pp. 4077.
- [13] N.W. Ockwig, T.M. Nenoff, *Membranes for Hydrogen Separation*, **Chemical Reviews**, 107 (2007) 4078 – 4110.
- [14] Y.K. Vijay, N.K. Acharya, S. Wate, D.K. Avasthi, *Nanofilter for hydrogen purification*. **International Journal of Hydrogen Energy**. 28 (2003), 1015 – 1018.
- [15] B.D. Freeman, *Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes*, **Macromolecules** 32 (1999) 375-380.
- [16] L. Shao, B.T. Low, T. Chung, A.R. Greenberg, *Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future*. **Journal of Membrane Science**. 327 (2009) 18 – 31.
- [17] R.Y.M. Huang, P. Shao, C.M. Burns, X. Feng, *Sulfonation of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK): Kinetic Study and Characterization*, **Journal of Applied Polymer Science**, 82 (2001) 2651 – 2660.
- [18] F.F. Brito, Caracterização Eletroquímica do Compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni para Aplicação em Células a Combustível, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- [19] F. Hamad, T. Matsuura, *Performance of gas separation membrane made from sulfonated brominated high molecular weight poly(2,4-dimethyl-1,6-phenylene oxide)*, **Journal of Membrane Science**, 253 (2005) 183 – 189.

- [20] S. Sridhar, B. Smitha, M. Ramakrishna, T.M. Aminabhavi; *Modified poly(phenylene oxide) membranes for the separation of carbon dioxide from methane*, **Journal of Membrane Science**, 280 (2006) 202 – 209.
- [21] E. Vallejo, G. Pourcelly, C. Gavach, R. Mercier, M. Pineri, *Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation  $H^+/M^{z+}$  by electrodialysis comparison with a perfluorosulfonic membrane*, **Journal of Membrane Science**, 160 (1999) 127 – 137.
- [22] F. Piroux, E. Espuche, R. Mercier, M. Pinéri, G. Gebel; *Gas transport mechanism in sulfonated polyimides: Consequences on gas selectivity*, **Journal of Membrane Science**, 209 (2002) 241 – 253.
- [23] N. Cornet, G. Beaudoin, G. Gebel; *Influence of the structure of Sulfonated polyimides membranes on transport properties*, **Separation and Purification Technology**, 22-23 (2001) 681 – 687.
- [24] Y. Li, T.S. Chung; *Highly selective sulfonated polyethersulfone (SPES)-based membranes with transition metal counterions for hydrogen recovery and natural gas separation*, **Journal of Membrane Science**, 308 (2008) 128–135.
- [25] M.M. Hasani-Sadrabadi, E. Dashtimoghadam, S.R. Ghaffarian, M.H.H. Sadrabadi, M. Heidari, H. Moaddel, *Novel high-performance nanocomposite proton exchange membranes based on poly (ether sulfone)*, **Renewable Energy** 35 (2001) 226–231.
- [26] W.A. Phillip, E. Martono, L.Chen, M.A. Hillmyer, E.L. Cussler, *Seeking an ammonia selective membrane based on nanostructured sulfonated block copolymers*, **Journal of Membrane Science**, 337 (2009) 39–46.
- [27] S. Sridhar, T.M. Aminabhavi, M. Ramakrishna, *Separation of Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Methane through Sulfonated Polycarbonate Membranes*, **Journal of Applied Polymer Science**, 105 (2007) 1749–1756.

- [28] K. S. Roelofs, A. Kampa, T. Hirth, T. Schiestel, *Behavior of Sulfonated Poly(ether ether ketone) in Ethanol–Water Systems*, **Journal of Applied Polymer Science**, 111 (2009) 2998–3009.
- [29] S.J. Metz, W.J.C. van de Ven, J. Potreck, M.H.V. Mulder, M. Wessling, *Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes*, **Journal of Membrane Science**, 251 (2005) 29–41.
- [30] H. Sijbesma, K. Nymeyer, R. Marwijk, R. Heijboer, J. Potreck, M. Wessling, *Flue gas dehydration using polymer membranes*, **Journal of Membrane Science**, 313 (2008) 263–276.
- [31] X. Li, S. De Feyter, I. F.J. Vankelecom, *Poly(sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes: Morphology study and application in the filtration of alcohol based feeds*, **Journal of Membrane Science** 324 (2008) 67–75.
- [32] R.Y.M. Huang, P. Shao, X. Feng, C.M. Burns, *Pervaporation separation of water/isopropanol mixture using Sulfonated poly(ether ether ketone)(SPEEK) membranes: transport mechanism and separation performance*, **Journal of Membrane Science** 192 (2001) 115–127.
- [33] N. Kim, D. Kim, *SO<sub>2</sub> permeability and proton conductivity of SPEEK membranes for SO<sub>2</sub> – depolarized electrolyzer*, **International Journal of Hydrogen Energy**, 34 (2009) 7919 – 7926.
- [34] T.D. Gierke, W.Y. Hsu; *Perfluorinated Ionomer Membranes*. **ACS Symposium Series No. 180**, American Chemical Society, Washington, DC, 1982, 283.
- [35] C.E. Perles, *Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion<sup>®</sup> para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC*; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18 (2008) p. 281-288.

- [36] M. Eikerling, A.A Kornyshev, A.M. Kunznetov, J. Ulstrup, S. Walbran, *Mechanisms of Proton Conductance in Polymer Electrolyte Membranes*, **Journal of Physical Chemistry**, 105 (2001), 3646 – 3662.
- [37] T. Norby, Y. Larring, *Mixed hydrogen ion–electronic conductors for hydrogen permeable membranes*, **Solid State Ionics**, 136–137 (2000) 139–148.
- [38] I. Kosascki, H.L. Tuller, *Mixed conductivity in  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$  protonic conductors*, **Solid State Ionics**, 80 (1995) 223 - 229.
- [39] I. Reiss, *Polymeric mixed ionic electronic conductors*. **Solid State Ionics**, 136-137, pp. 1119 – 1130, 2000.
- [40] X. Li, C. Liu, D. Xu, C. Zhao, Z. Wang, G. Zhang, H. Na, W. Xing, *Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK)/polypyrrole composites membranes for direct methanol fuel cells*. **Journal of Power Sources**. 162, 1-8, 2006.
- [41] J. Roeder, V. Zucolotto, S. Shishatskiy, J.R. Bertolino, S.P. Nunes, A.T.N Pires, *Mixed conductive membrane: Aniline polymerization in an acid SPEEK matrix*; **Journal of Membrane Science**, 279 (2006) 70 – 75.
- [42] L. Tröger, H. Hünfeld, S. Nunes, M. Oehring, D. Fritsch; *Structural Characterization of Catalytically Active Metal Nanoclusters in Poly(amide imide) Films with High Metal Loading*, **The Journal of Physical Chemistry B**, 101 (1997) 1279 – 1291.
- [43] D. S. Thompson, D. W. Thompson, R. E. Southward, *Oxo-Metal-Polyimide Nanocomposites. 2. Enhancement of Thermal, Mechanical, and Chemical Properties in Soluble Hexafluoroisopropylidene-Based Polyimides via the in Situ Formation of Oxo-Lanthanide(III)-Polyimide Nanocomposite*, **Chemistry of Materials**, 14 (2002) 30-37.
- [44] J. Compton, D. Thompson, D. Kranbuehl, S. Ohl, O. Gain, L. David, E. Espuche, *Hybrid film of polyimide containing in situ generated silver or palladium nanoparticles*:



*Effect of the particle precursor and of the processing conditions on the morphology and gas permeability*, **Polymer**, 47 (2006) 5303 – 5313.

[45] C. Radheshkumar, H.Münstedt, *Morphology and mechanical properties of antimicrobial polyamide/silver composites*, **Materials Letters**, 59 (2005) 1949– 1953.

[46] M. K. Corbierre, N. S. Cameron, M. Sutton, S. G. J. Mochrie, L. B. Lurio, A. Rühm, R.B. Lennox, *Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles and Their Incorporation into Polymer Matrices*, **Journal of American Chemical Society**, 123 (2001) 10411-10412.

[47] S.S. Ozdemir, M.G. Buonomenna, E. Drioli; *Catalytic polymeric membranes: Preparation and application*, **Applied Catalysis A: General**, 307 (2006) 167 – 183.

[48] J.M. Sousa, P. Cruz, A. Mendes; *A study on the performance of a dense polymeric catalytic membrane reactor*, **Catalysis Today**, 67 (2001) 281 – 291.

[49] L. Brandão, L.M Madeira, A.M. Mendes; *Propyne hydrogenation in a continuous polymeric catalytic membrane reactor*, **Chemical Engineering Science**, 62 (2007) 6768 – 6776.

[50] C. Bernardi, V.Drago, F.L. Bernardo, D. Girardi, A.N. Klein; *Production and Characterization of sub micrometer hollow Ni-P spheres by chemical reduction: the influence of pH and amphiphilic concentration*; **Journal of Materials Science**, 43 (2008) 469 – 474.

[51] Z. Yang, L. Yang, Z. Zhang, N. Wu, J. Xie, W. Cao; *Hollow spheres of silver synthesized using polyelectrolyte capsules as microreactors*, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 312 (2008) 113–117.

[52] P. Tierno, W.A. Goedel, *Using Electroless Deposition for the Preparation of Micron Sized Polymer/Metal Core/Shell Particles and Hollow Metal Spheres*, **Journal of Physical Chemistry B**, 110 (2006) 3043 – 3050.

- [53] L. Xia, G. Liu, J. Wang, S. Luo; *Facile synthesis of micron-sized hollow copper spheres with ZSM-5 molecular sieve as a template*, **Journal of Raman Spectroscopy** **40** (2009) 876–880.
- [54] J. Jiang, H. Lu, L. Zhang, N. Xu, *Preparation and microwave absorption properties of electroless Co–P-coated nickel hollow spheres*, **Applied Surface Science**, **255** (2009) 4542–4546
- [55] J. Jiang, H. Lu, L. Zhang, N. Xu; *Preparation of monodisperse Ni/PS spheres and hollow nickel spheres by ultrasonic electroless plating*, **Surface & Coatings Technology**, **201** (2007) 7174–7179.
- [56] Y. Ni, A. Tao, G. Hu, X. Cao, X. Wei, Z. Yang; *Synthesis, characterization and properties of hollow nickel phosphide nanospheres*; **Nanotechnology**, **17** (2006) 5013 – 5018.
- [57] G.O. Mallory, I.B. Hadjir; *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, Editado por: **American Electroplaters and Surface Finishers Society**, Orlando, Florida, USA.
- [58] C. Bernardi, *Produção e Caracterização de Esferas Ocas Sub-Micrométricas de Ni-P por Redução Auto-Catalítica*, Dissertação de Mestrado, UFSC, 2006.
- [59] T.N. Khoperia, *Electroless deposition in nanotechnology and ULSI*, **Microelectronic Engineering**, **69** (2003) 384 – 390.
- [60] J.T. Lue, *A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles*, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, **62** (2001) 1599 – 1612.
- [61] S. Rens, C. Li, X. Zhao, Z. Wu, S. Wang, G. Sun, Q. Xin, X. Yang; *Surface modification of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes using Nafion solution for direct methanol fuel cells*, **Journal of Membrane Science**, vol 247, pp. 59-63, 2005.

- [62] S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph, F.C. Walsh; *Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes*, **Journal of Electrochemical Society**, 149 (12) , pp. 1556-1564, 2002.
- [63] S. Bicakci, M. Cakmak, *Development of structural hierarchy during uniaxial drawing of PEEK/ PEI blends from amorphous precursors*, **Polymer**, 43 (2002) 149 – 157.
- [64] E.F. Lucas, B.G. Soares, E. Monteiro, *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, **E-papers Serviços Editoriais**, Rio de janeiro (2001).
- [65] M.L.D. Vona, A. D’Epifanio, D. Marani, M. Trombetta, E. Traversa, S.Licoccia, *SPEEK/PPSU-based organic–inorganic membranes: proton conducting electrolytes in anhydrous and wet environments*, **Journal of Membrane Science** 279 (2006) 186–191.
- [66] J. Jaafar, A.F. Ismail, A. Mustafá, *Physicochemical study of poly(ether ether ketone) electrolyte membranes sulfonated with mixtures of fuming sulfuric acid and sulfuric acid for direct methanol fuel cell application*, **Materials Science and Engineering A**, 460–461 (2007) 475–484.
- [67] L. Li, J. Zhang, Y. Wang, *Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell*, **Journal of Membrane Science**, 226 (2003) 159–167.
- [68] S. Yong So, Y.T. Hong, S.C. Kim, S.Y. Lee, *Control of water-channel structure and state of water in sulfonated poly(arylene ether sulfone)/diethoxydimethylsilane in situ hybridized proton conductors and its influence on transport properties for DMFC membranes*, **Journal of Membrane Science** 346 (2010) 131–135.
- [69] T.J. Peckham, J. Schmeisser, M. Rodgers, S. Holdcroft, *Main-chain, statistically sulfonated proton exchange membranes: the relationships of acid concentration and proton mobility to water content and their effect upon proton conductivity*, **Journal of Materials Chemistry**, 17 (2007) 3255 – 3268.

- [70] B. Bauer, D.J. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, A. Peraio, S. Besse, E. Ramunni, *Electrochemical characterization of sulfonated polyetherketone membranes*, **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, 3 (2000) 93.
- [71] M.L. Di Vona, D. Marani, A. D'Epifanio, E. Traversa, M. Trombetta, S. Licoccia, *A covalent organic/inorganic hybrid proton exchange polymeric membrane: synthesis and characterization*, **Polymer**, 46 (2005) 1754–1758.
- [72] W. Lau, A.F. Ismail, *Effect of SPEEK content on the morphological and electrical properties of PES/SPEEK blend nanofiltration membranes*, **Desalination**, 249 (2009) 996–1005.
- [73] Q. Lu, Z. Yang, X. Li, S. Jin, *Synthesis, Morphology, and Melting Behavior of Poly(ether ether ketone) of Different Molecular Weights*, **Journal of Applied Polymer Science**, 114 (2009) 2060–2070.
- [74] R.T.S. Muthu Lakshmi, J. Meier-Haack, K. Schlenstedt, C. Vogel, V. Choudhary, I.K. Varma, *Sulphonated poly(ether ether ketone) copolymers: Synthesis, characterisation and membrane properties*, **Journal of Membrane Science**, 261 (2005) 27–35.
- [75] Y. Gao, G.P. Robertson, M.D. Guiver, X. Jian, S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, *Sulfonation of poly(phthalazinones) with fuming sulfuric acid mixtures for proton exchange membrane materials*, **Journal of Membrane Science**, 227 (2003) 39–50.
- [76] P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.G. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, *Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes*. **Journal of Membrane Science**, vol 229, pp. 95 – 106, 2004.
- [77] J. Devaux, D. Delimoy, D. Daoust, R. Legras, J.P. Mercier, C. Strazielle, E. Nield, *On the molecular weight determination of a poly(aryl ether ether ketone) (PEEK)*, **Polymer** 26 (1985).

- [78] E. Drioli, A. Regina, M. Casciola, A. Oliveti, F. Trotta, T. Massari, *Sulfonated PEEK-WC membranes for possible fuel cell applications*, **Journal of Membrane Science**, 228 (2004) 139–148
- [79] F. Wang, M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski, J.E. McGrath, *Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes*, **Journal of Membrane Science**, 197 (2002) 231–242.
- [80] A. Carbone, R. Pedicini, G. Portale, A. Longo, L.D'Ilario, E. Passalacqua.; *Sulphonated poly(ether ether ketone) membranes for fuel cell application: Thermal and structural characterisation*, **Journal of Power Sources**, 163(2006) 18-26.
- [81] S.M.J. Zaidi, S.D. Mikhailenko, G.P. Robertson, M.D. Guinver, S. Kaliaguine; *Proton conducting composite membranes from poly(ether ether ketone) and heteropolyacids for fuel cell application*, **Journal of Membrane Science**, 173 (2000) 17.
- [82] E. Sgreccia, J.F. Chailan, M. Khadhraoui, M.L. Di Vona, P. Knauth, *Mechanical properties of proton-conducting sulfonated aromatic polymer membranes: Stress–strain tests and dynamical analysis*, **Journal of Power Sources**, (2009), in press.
- [83] R. Guan, H. Dai, C. Li, J. Liu, J. Xu, *Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes*, **Journal of Membrane Science**, 277 (2006) 148–156
- [84] G.P. Robertson, S.D. Mikhailenko, K. Wang, P. Xing, M.D. Guiver, S. Kaliaguine, *Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication*, **Journal of Membrane Science**, 219 (2003) 113–121.
- [85] S. Xue, G. Yin; *Proton exchange membranes based on modified sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with chemically in situ polymerized polypyrrole*, **Electrochimica Acta**, 52 (2006) 847–853.

- [86] J.R. Jesus, *Obtenção e valiação das propriedades físico-químicas de membranas poliméricas SPEEK-PAni de condução mista*, Tese de Doutorado, UFSC, 2005.
- [87] P. Krishnan, J.S. Park, C.S. Kim, *Preparation of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone)/boron phosphate composite membranes by an in situ sol-gel process*, **Journal of Membrane Science**, 279 (2006) 220-229.
- [88] Y.T. kim, M.K. Song, K.H Kim, S.B. Park, S.K. Min, H.W. Rhee, *Nafion/ZrSPP composite membrane for high temperature operation of PEMFCs*, **Electrochimica Acta**, 50 (2004) 645 – 649.
- [89] C. Yang, S. Srinivasan, A.B. Bocarsly, S. Tulyani, J.B. Benziger, *A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes*, **Journal of Membrane Science**, 237 (2004) 145 – 161.
- [90] R. Gosalawit, S. Chirachanchai, S. Shishatskiy, S.P. Nunes, *Sulfonated montmorillonite/sulfonated poly(ether ether ketone) (SMMT/SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFC)*, **Journal of Membrane Science**, 323 (2008) 337–346.
- [91] E. Sgreccia, M.L. Di Vona, S. Licoccia, M. Sganappa, M. Casciola, J.F. Chailan, P. Knauth, *Self-assembled nanocomposite organic-inorganic proton conducting sulfonated poly-ether-ether-ketone (SPEEK) based membranes: Optimized mechanical, thermal and electrical properties*, **Journal of power Sources**, 192 (2009) 353-359.
- [92] G. Alberti, R. Narducci, M. Sganappa, *Effects of hydrothermal/thermal treatments on the water-uptake of Nafion membranes and relations with changes of conformation, counter-elastic force and tensile modulus of the matrix*, **Journal of Power Sources**, 178 (2008) 575–583
- [93] Y. Konishi, M. Cakmak, *Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites*, **Polymer**, 47 (2006) 5371–5391.

- [94] Jan-Chan Huang, *Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends*, **Advances in Polymer Technology**, 21 (2002) 299–313.
- [95] Z. Lui, Z. Q. Tian, S. P. Jiang, *Synthesis and characterization of Nafion-stabilized Pt nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells*, **Electrochimica Acta**, 52 (2006) 1213 – 1220.
- [96] M. Narkis, M. Zilberman, A. Siegmann, *On the “Curiosity” of Electrically Conductive Melt Processed Doped-Polyaniline/Polymer Blends versus Carbon-Black/Polymer Compounds*, **Polymers for Advanced Technologies**, 8 (1997) 525–528.
- [97] A. Md Showkat, K.P Lee, A. I. Gopalan, S. Choi, Y.Chang Nho, *Dispersion of gold nanoparticles into thiol-functionalized carbon nanotubes by  $\gamma$ -radiation*, **Diamond & Related Materials** 16 (2007) 1688–1692.